Г. М. БАРТЕНЕВ

Прочность и механизм разрушения полимеров



Москва
«ХИМИЯ» 1984

УДК 678.01 : 539.3./4.«405»

Бартенев Г. М.
Прочность и механизм разрушения полимеров. — М.: Химия, 1984. — 280 с., ил.

Излагаются современная теория прочности полимеров и механизмы их разрушения в различных структурных и релаксационных состояниях с позиций термодинамической и кинетической теорий и микромеханики разрушения. Рассмотрено влияние различных факторов на процессы разрушения по данным различных структурных методов: рентгеновского, масс-спектрометрического, ИК-спектрометрии, пиролиза, релаксационной спектрометрии и др. Анализируется связь между механизмами разрушения и релаксационными явлениями, приводятся новые данные о дискретных спектрах прочности и долговечности полимеров.

Для научных и инженерно-технических работников, занимающихся конструированием, изготовлением и применением изделий из пластмасс в химической, электротехнической, машиностроительной, радиотехнической и других отраслях промышленности.

280 с., 16 табл., 117 рис., 503 литературных ссылок.

Рецензенты: *доктор физ.-мат. наук проф.* В. Р. РЕГЕЛЬ и *доктор. физ.-мат. наук проф.* С. Я. ФРЕНКЕЛЬ.

Б $\frac{2803090000\text{-}090}{050(01)\text{—}84}$ 90.84

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Физика прочности — быстро развивающаяся область науки. Каждые 10 лет происходят ломка или существенные изменения старых представлений и быстрое накопление новых фактов, имеющих принципиальное значение. Автор настоящей книги уже написал две монографии по физике прочности. Первая издана в 1964 г.* В ней рассмотрена термофлуктуационная теория прочности применительно к полимерам, указаны границы применимости уравнения долговечности (безопасное и критическое напряжения), рассмотрен механизм разрушения эластомеров. Через 10 лет, в 1974 г., автором опубликована вторая монография**, посвященная в основном неорганическим стеклам и стекловолокнам. В ней впервые в советской литературе рассмотрены проблемы теоретической прочности неорганических стекол и органических полимеров. При этом было показано, что теория и критерий Гриффита, вопреки общепринятому, но ошибочному мнению, является не критерием разрушения, а эквивалентной термофлуктуационной теории формой описания безопасного напряжения; впервые были приведены данные о дискретном спектре прочности неорганических стекол и стекловолокон, предложена фононная теория разрушения бездефектных твердых тел.

Предлагаемая монография издается также по прошествии 10 лет (1984 г.). В ней отражены принципиально новые данные и представления о механизмах разрушения полимеров во всех релаксационных («физических», по терминологии В. А. Каргина и Г. Л. Слонимского) состояниях. Так как автор — Г. М. Бартенев представляет вполне определенную научную школу, связанную с его именем, труды которой широко известны как в нашей стране, так и за ее пределами, естественно, что все три монографии отражают подходы к проблеме прочности именно этой научной школы и в значительной степени собственные результаты автора с сотрудниками.

Что же произошло за последние 10 лет в области прочности полимеров?

Во-первых, на первый план выдвинулась фононная теория элементарного акта разрыва полимерной цепи, которая непосредственно принимает во внимание нелинейность процесса раз-

* *Бартенев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М., Химия, 1964. 387 с.*

** *Бартенев Г. М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. М., Стройиздат, 1974, 240 с.*

рыва (силовой и температурный ангармонизм). Эта теория развивается сейчас и ленинградской научной школой академика С. Н. Журкова (ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР) и в руководимой автором московской научной школой (ИФХ АН СССР) как принципиально новое направление термофлуктуационной теории разрушения полимеров, с применением аналитических и машинных методов расчета.

Во-вторых, определенно оформилась концепция слабых и сильных химических связей, например связей С—С в макромолекулах (данные по долговечности, пиролизу, масс-спектрометрии и релаксационной спектрометрии).

В-третьих, впервые три различных и, казалось бы, невзаимосвязанных подхода к проблеме прочности объединены в единую молекулярную термофлуктуационную теорию прочности полимеров. Наряду с автором настоящей монографии большой вклад в развитие этой теории внес Р. Л. Салганик (ИПМ АН СССР).

В-четвертых, со всей определенностью доказано, что критерий Гриффита, которым предпочитают пользоваться научные школы на Западе, не является критерием разрушения простых твердых тел и полимеров.

В-пятых, в связи с развитием новой области физики полимеров — релаксационной спектрометрии, обоснованной в трудах автора монографии,— появилась возможность более глубоко исследовать роль релаксационных явлений в процессах разрушения полимеров с единой точки зрения. Создалась ситуация, когда различные механизмы процессов разрушения в полимерах (от низких до высоких температур) можно рассматривать как релаксационные химические и физические процессы, активированные большими нагрузками и напряжениями.

В-шестых, выяснилась связь между дискретностью структуры полимеров и дискретностью дефектов (микротрещин) в них, и как следствие, найдено объяснение появлению дискретного спектра прочности и долговечности, обнаруживаемого статистическими методами исследования.

Физическая сущность перечисленных проблем может быть понята, если постепенно усложнять уравнение долговечности, которое в канонической форме имеет вид (уравнение Журкова):

$$\tau = \tau_0 \exp (U_0 - \gamma\sigma)/kT$$

где τ — время существования тела под нагрузкой; τ_0 — коэффициент порядка 10^{-12}—10^{-14} с; U_0 — энергия активации, в простых телах совпадающая с энергией сублимации; γ — некий структурно-чувствительный коэффициент, определяющий интенсивность снижения потенциального барьера разрушения внешним напряжением σ.

Если предположить, что распад межатомных или межмолекулярных связей в реальном теле происходит под действием тепловых флуктуаций, станет понятным совпадение U_0 с энергией сублимации в простых телах, и внешнее напряжение будет не собственно разрушающим, а лишь активирующим термическое разрушение фактором. Но тогда для полимеров, казалось бы, U_0 должно совпадать с энергией химической (тепловой) диссоциации связей главных валентностей, что в большинстве случаев не соответствует истине — во всяком случае, экспериментальным данным при слишком прямолинейном использовании приведенного выше уравнения.

Можно задаться вопросом: получается ли это уравнение из априорных соображений? Оказывается, только в первом приближении. Действительно, в записанном виде уравнение отражает попросту принцип Ле Шателье — Вант-Гоффа, но тогда следовало бы не просто вводить коэффициент γ, а разложить энергию активации в ряд Мак-Лорена, т. е. принять:

$$U \equiv U(\sigma) = U_0 + \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{\sigma=0} \sigma + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \sigma^2}\right)_{\sigma=0} \sigma^2 \ldots$$

Появление второй производной энергии активации по σ уже могло бы явиться намеком на возрастающую роль факторов ангармонизма с ростом напряжения. Но только ли напряжения? Ведь априори нельзя исключить, что фигурирующая в предыдущем разложении энергия U является не истинной энергией активации в аррениусовском смысле, а температурно-зависимой величиной (это непосредственно следует из реально наблюдаемой температурной зависимости γ, которая — если трактовать γ именно как структурно-чувствительный коэффициент — возникает по достаточно очевидным причинам). Но раз так, то надо заменить частные производные на полные, а значит в разложении для U появятся и частные производные по температуре, а это будет означать неизбежность проявлений и второго из упоминавшихся ангармонизмов — температурного.

Источником неопределенности была и трактовка τ_0, главным образом, именно для полимеров. Приведенное выше значение τ_0 соответствует, по Я. И. Френкелю, колебаниям химически не связанных атомов или молекул в реальных решетках. Если же появляются ковалентные связи, то сопряженные с ними частоты или времена следует определять из спектроскопических данных. Но ИК-спектроскопия может сообщить сведения лишь о колебаниях валентных связей. А структура полимеров дискретна, как уже упоминалось, в реальный процесс разрушения «завязаны» разные релаксационные процессы, определяемые перемещением или распадом элементов структуры разной величины и природы. Поэтому коэффициент τ_0 оказывается «размещенным» в значительно большем диапазоне времен, чем первоначально предполагалось.

Разумеется, Г. М. Бартенев не пользуется этими, по существу, «скейлинговыми» соображениями в своих выкладках, а дает весьма детальную картину реальных процессов разрушения и деформации полимеров, но физический смысл его логических построений именно таков и тоже определяется движением от более простого к более сложному. В предлагаемой монографии

читатель найдет существенные подробности, касающиеся всех перечисленных проблем и направлений в развитии физики прочности полимеров, где автору принадлежит решающее слово.

Монография построена следующим образом. Вначале приведены сведения о теоретической прочности полимеров. Затем рассмотрены термофлуктуационный механизм и теория разрыва отдельно взятой полимерной цепи и полимеров с идеальной структурой, а далее — проблема разрушения простых твердых тел и полимеров с реальной структурой, где цепи нагружены неравномерно, но микротрещины отсутствуют (бездефектные материалы изучены научными школами проф. Ф. Ф. Витмана, автора этого предисловия и автора монографии). При этом развивается парадоксальная, на первый взгляд, концепция прочностных состояний. Впрочем, парадокс лишь кажущийся, поскольку прочность обусловлена структурой, а существование состояний с различной структурой комментариев не требует.

Далее рассмотрены фононная концепция разрушения, методы определения перегрузки полимерных цепей, ангармонические эффекты прочности и долговечности, а также понятие о предельной или предельно достижимой прочности реальных твердых тел и методы ее расчета. Этот материал занимает три первые главы, в которых полимеры с микротрещинами не рассматриваются.

Остальные пять глав содержат теорию и экспериментальные данные для полимеров и полимерных материалов с микротрещинами, уже имеющимися или возникающими при нагружении. Проблема микротрещин и трещин важна по двум причинам: 1) реальный процесс разрыва в подавляющем числе случаев идет путем роста микротрещин и трещин; 2) реальные полимеры и полимерные конструкционные материалы имеют, как правило, различного рода дефекты структуры, в том числе и микротрещины. Поэтому естественно, что прежде всего (гл. 4) рассмотрены механика и термодинамика разрушения твердых тел с трещинами и соответственно изложены два подхода к прочности: механический и термодинамический. Дальше, в гл. 5, рассматриваются кинетический подход и экспериментальные данные физики прочности полимеров, существенный вклад в которую внесли научные школы акад. С. Н. Журкова и проф. В. А. Степанова. В гл. 6 описана теория разрушения полимеров в хрупком и квазихрупком состояниях, предложенная автором монографии и объединяющая три подхода к прочности: кинетический, термодинамический и механический.

Именно такое объединение представляется наиболее фундаментальным достижением автора, делающим теорию разрушения действительно молекулярной (а в случае полимеров — и надмолекулярной), и может рассматриваться как обоснование существования (иногда оспариваемого) структурной механики полимеров, трактующей их прочностные и упруго-деформационные свойства, отправляясь от их реальной структуры.

В гл. 7 рассмотрена связь между релаксационными явлениями, по данным релаксационной спектрометрии, и процессами разрушения полимеров. Особое внимание обращено на тот факт (см. предложенную выше логическую схему), что при переходе от низких температур к высоким (по отношению к температурам стеклования или плавления полимеров) происходит смена механизмов разрушения от термофлуктуационного разрыва ковалентных связей, который при низких температурах является главным, к вязко-локальному механизму преодоления межмолекулярных связей, который при высоких температурах является контролирующим процессом разрушения (вклад разрывов химических связей при этом отступает на второй план). Из этой главы следует, что термофлуктуационный разрыв ковалентных связей сопряжен с химическими процессами релаксации, а вязко-локальный процесс разрушения, характерный для эластомеров,— с физическими процессами релаксации.

В гл. 8 приведены новые данные о существовании дискретного спектра прочности и долговечности полимерных волокон и пленок и рассмотрена в связи с этим статистическая природа прочности и масштабного эффекта прочности полимеров. Хотя эта глава по сравнению с остальными и невелика, она весьма важна для практики, так как разъясняет истинные причины ряда технологических парадоксов прочности, знакомых всякому, кто имел дело с волокнами (особенно, «суперволокнами», т. е. высокопрочными и высокомодульными волокнами с прочностью выше 100 и модулем упругости выше 1000 МПа).

Отличительной чертой монографии является то, что все оценки прочности и долговечности и констант в уравнениях долговечности, а также сравнение с экспериментом проведены не качественно, а количественно, в конкретных числовых выражениях, и могут быть использованы в инженерных расчетах.

Полагаю, что монография Г. М. Бартенева позволит специалистам по прочности, научным сотрудникам и инженерам, имеющим дело с прочностью полимеров, лучше ориентироваться в физике прочности полимеров и в многочисленной литературе последних лет, которая по своему характеру часто представляет набор невзаимосвязанных работ, излагающих отдельные важные, но узкие или специальные вопросы механики и физики разрушения.

Доктор физ-мат. наук, профессор
С. Я. ФРЕНКЕЛЬ

1 СТРОЕНИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Полимеры — высокомолекулярные соединения, встречающиеся в виде пространственных, слоистых и линейных (цепных) структур, образованных направленными валентными связями (ковалентными или ионноковалентными) [1.1]. Полимеры могут быть органическими или неорганическими соединениями, а также иметь смешанный характер (элементоорганические высокомолекулярные соединения).

Макромолекулы линейных полимеров характеризуются последовательным повторением вдоль полимерной цепи одной и той же структурной группы — звена или химической единицы цепи.

Характерным для линейных полимеров является то, что они состоят из длинных макромолекул и взаимодействие между звеньями вдоль цепи (химическое) значительно сильнее, чем между цепями (межмолекулярное). Длины линейных макромолекул значительно превышают размеры молекул низкомолекулярных веществ, а повторяющаяся группа атомов (звено) обычно соответствует мономерам исходных веществ.

Полимерами принято называть соединения с молекулярной массой M не менее $5 \cdot 10^3$—$1{,}5 \cdot 10^4$ в зависимости от их химической природы и жесткости цепей. Соединения с меньшей молекулярной массой, состоящие из повторяющихся звеньев, называют олигомерами.

Полимеры могут находиться в твердом агрегатном состоянии (кристаллическом и некристаллическом) или жидком (расплав или раствор).

Полимеры в блоке или растворе состоят из совокупности линейных или разветвленных макромолекул, которые могут быть сшиты между собой и образовывать пространственную сетку (макросетчатые полимеры). В предельных случаях эта сетка может быть очень густой. Такие полимеры называют микросетчатыми; к ним относятся эпоксидные смолы, эбониты и др. Некристаллизующиеся полимеры и аморфная фаза частично-кристаллических полимеров в зависимости от температуры и давления могут находиться в стеклообразном, высокоэластическом или вязкотекучем состоянии.

Органические полимеры разделяются на эластомеры, пластмассы (или пластики) и волокно- и пленкообразующие полимеры (волокна и пленочные материалы).

Эластомеры получаются из гибкоцепных полимеров и имеют при обычных температурах ярко выраженные высокоэластические свойства; температура стеклования их существенно ниже 0 °С. Среди эластомеров наибольшее практическое значение имеют каучуки и получаемые из них химически сшитые системы, называемые резинами.

Пластические массы характеризуются значительно бо́льшими, чем у эластомеров, межмолекулярными взаимодействиями; при обычных температурах они находятся в твердом (кристаллическом или аморфном) состоянии. Температуры плавления или стеклования пластмасс выше 80—100 °С. Пластмассы могут быть получены как на основе линейных, так и пространственных полимеров; их получают из гибкоцепных, полужестких и даже жесткоцепных полимеров. Пластмассы — важнейшие конструкционные материалы и могут в ряде случаев заменять металлы. При этом если эластомеры — низкомодульные конструкционные материалы, то пластмассы — высокомодульные, но их жесткость все же значительно ниже жесткости металлов.

Полимерные волокна и пленки представляют собой полимерные материалы, находящиеся в одноосно- или двухосно-ориентированном состоянии. При обычных температурах большинство волокнообразующих полимеров находится в кристаллическом состоянии и характеризуется сильными межмолекулярными взаимодействиями. Температуры плавления этих полимеров находятся в интервале 100—600 °С.

1.1. Теоретическая прочность твердых тел

Под теоретической прочностью σ_m твердого тела [1.2, 1.3] в соответствии с классическим определением Борна и Цвикки понимается прочность тела с идеальной (не искаженной повреждениями и дефектами) структурой при температуре, равной абсолютному нулю, в условиях квазистатической однородной деформации растяжения и сдвига. Эти условия обеспечивают одинаковую нагруженность всех межатомных (химических) и межмолекулярных связей и одновременный разрыв всех связей по поверхности разрушения при одноосном растяжении и сдвиге. При одноосном растяжении происходит удаление друг от друга атомных плоскостей в направлении растяжения, а при сдвиге — скольжение атомных плоскостей.

Для расчетов теоретической прочности полимеров используется наиболее простая структурная модель одноосно-ориентированного линейного полимера (волокна), в которой все цепи считаются расположенными вдоль оси ориентации. В такой струк-



Рис 1.1. Четыре типа разрушения одноосно-ориентированного линейного полимера

I — при растяжении вдоль оси ориентации, *II* — при растяжении перпендикулярно оси ориентации; *III* — при сдвиге вдоль направления полимерных цепей; *IV* — при сдвиге перпендикулярно направлению полимерных цепей

турной модели имеется четыре типа разрушения (рис. 1.1). Теоретическая прочность при растяжении вдоль оси волокна (*I*) и при сдвиге поперек волокна (*IV*) наибольшая, а при растяжении поперек оси волокна (*II*) и при сдвиге вдоль оси волокна (*III*) — наименьшая В случаях *II* и *III* разрушение связано с преодолением межмолекулярных сил, которые на 1—2 порядка меньше прочности химических связей. В неориентированном состоянии вследствие отсутствия макроскопической анизотропии остаются два типа разрушения: при растяжении и сдвиге в любом направлении. Теоретические прочности неориентированного полимера занимают промежуточные положения между теоретическими прочностями ориентированного полимера *I* и *II* (при растяжении) и *III* и *IV* (при сдвиге).

При квазистатических условиях (рис. 1.2) потенциальная энергия $u(r)$ каждого атома или иона твердого тела по мере растяжения, начиная от положения равновесия (r_0 — равновесное расстояние между атомами до приложения сил), непрерывно увеличивается, а квазиупругая сила взаимодействия между атомами $f=-du(r)/dr$, или ее абсолютное значение F, проходит через максимум (точка M на рис. 1.2). При квазистатическом (медленном) растяжении до точки M напряжение растяжения σ, приложенное к образцу, уравновешивается в каждый момент времени внутренними силами взаимодействия N_1 атомов в единице площади сечения, перпендикулярного направлению растяжения. Максимальной силе взаимодействия F_m соответствует теоретическая прочность $\sigma_m=N_1F_m$.

Наиболее простой метод приближенной оценки теоретической прочности — это определение прочности связи двух сосед-

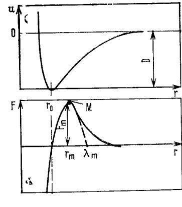


Рис 1.2. Зависимость потенциальной энергии атома в твердом теле u и квазиупругой силы F от межатомного расстояния r в направлении растяжения ($D=E_D$ — энергия диссоциации, F_m — максимум квазиупругой силы).

них атомов (F_m) без учета влияния других атомов твердого тела. Если известна зависимость потенциала взаимодействия $u(r_{ij})$ двух атомов (i и j) от расстояния r_{ij} между ними, то $f=-du/dr_{ij}$. Учитывая, что N_1 равно числу химических связей, приходящихся на 1 см^2 сечения твердого тела, получаем теоретическую прочность $\sigma_m=N_1|f_m|$. При строгом расчете теоретической прочности необходимо от потенциала парного взаимодействия $u(r_{ij})$ перейти к энергии u_i атома в твердом теле. В тех случаях, когда энергия межатомного взаимодействия может считаться аддитивной величиной, этот переход совершается путем суммирования энергий взаимодействия по всем пáрам атомов [1.2, 1.3].

Строгие расчеты теоретической прочности требуют знания: а) структуры твердого тела; б) потенциала межатомного взаимодействия. При первых расчетах теоретической прочности основную, чисто математическую трудность составляло суммирование межатомных взаимодействий по всей кристаллической решетке. Сейчас в связи с развитием электронно-вычислительной техники это препятствие в значительной мере устранено. Остаются трудности, связанные с недостаточностью наших знаний о структуре и о потенциалах взаимодействия.

Функциональная зависимость $u(r)$ обычно задается из некоторых общих физических соображений или приближенного решения квантовомеханической задачи. Чаще всего для энергии парного взаимодействия используют следующие формулы Ми или Морзе:

формулу Ми (для ионных и металлических связей)

$$u(r) = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n} \qquad (1.1)$$

где $n>m$; в положении равновесия ($r=r_0$) значение $du/dr=0$, откуда следует, что $nb/ma=r_0^{n-m}$;

формулу Морзе (для ковалентных связей)

$$u(r) = -2De^{-K(r-r_0)} + De^{-2K(r-r_0)} \qquad (1.2)$$

где D — энергия диссоциации E_D (см. рис. 1.2), отнесенная к одной частице — атому; в положении равновесия ($r=r_0$) функция $u(r)=-D$; при $r=\infty$ получаем $u(\infty)=0$, что соответствует определению потенциала в физике.

В обеих формулах первый член отвечает силам притяжения, второй — силам отталкивания. Эти формулы могут описывать различные типы связей в зависимости от численных значений постоянных. Так, для электростатических сил притяжения в ионных кристаллах в формуле Ми $m=1$, для ван-дер-ваальсовых сил в молекулярных кристаллах $m=6$ и т. д. Силы отталкивания характеризуются значениями $n=9\div18$. Потенциал (1.1) при $m=6$ и $n=12$ называют потенциалом Леннарда — Джонса.

В следующих разделах этой главы будут кратко рассмотрены результаты расчета теоретической прочности при растяжении и сдвиге применительно к полимерам. Более подробные систематические обзоры по теоретической прочности твердых тел содержатся в работах [1.2—1.4].

1.2. Связь между теоретической прочностью и модулем упругости

Для многих твердых тел со сложной структурой [1.5] строгие расчеты теоретической прочности пока невозможны. В связи с этим пользуются приближенными оценками σ_m. Так, Орован рассчитал максимальную квазиупругую силу F_m при отрыве друг от друга двух единичных площадок в твердом теле. Поскольку во многих случаях потенциальная энергия взаимодействия частиц неизвестна, Орован использовал следующее приближенное уравнение, выражающее зависимость квазиупругой силы от расстояния между частицами:

$$F = F_m \sin\left[\frac{\pi}{\lambda_m}(r - r_0)\right]$$

где r_0 — расстояние между атомами в недеформированном состоянии; λ_m — удвоенное расстояние от положения равновесия $r=r_0$ до положения $r=r_m$, соответствующего максимуму квазиупругой силы (см. рис. 1.2).

Если две площадки удалять друг от друга медленно (квазистатически), то квазиупругая сила равна в любой момент внешней растягивающей силе, а напряжение $\sigma=N_1F$ (N_1 — по-прежнему число атомов, находящихся на единичной площадке, нормальной к направлению растяжения). Поэтому

$$\sigma = \sigma_m \sin\left[\frac{\pi}{\lambda_m}(r - r_0)\right] \qquad (1.3)$$

где $\sigma_m=N_1F_m$ — теоретическая прочность (по Оровану).

Согласно этому уравнению, при $r=r_0$ напряжение $\sigma=0$ (недеформированное состояние). При растяжении твердого тела σ возрастает, достигает максимума и затем уменьшается (см. рис. 1.2). При $r=r_0+\lambda_m$ напряжение также равно нулю (отрыв площадок друг от друга закончился, и они далее не взаимодействуют). Считается, что $\sigma=0$ при всех значениях $r>r_0+\lambda_m$, хотя в действительности это не так, и в точных расчетах учитывается «хвост» кривой $f(r)$, асимптотически снижающейся до нуля.

Работа внешних сил вплоть до разрыва может быть вычислена как работа на пути от r_0 до $r_0+\lambda_m$:

$$\int_{r_0}^{r_0+\lambda_m} \sigma(r)\,dr = \sigma_m \int_{r_0}^{r_0+\lambda_m} \sin\left[\frac{\pi}{\lambda_m}(r - r_0)\right] dr = \frac{2}{\pi}\lambda_m\sigma_m$$

Орован считал, что эта работа переходит в свободную энергию образования двух единичных поверхностей общей площадью 2 см^2, поэтому $(2\lambda_m/\pi)\sigma_m=2\alpha$, или

$$\sigma_m = \pi\alpha/\lambda_m \qquad (1.4)$$

где α — свободная поверхностная энергия твердого тела.

Постоянную λ_m Орован определяет из закона Гука $\sigma=E(r-r_0)/r_0$, где E — модуль Юнга в направлении растяжения. При малых смещениях атомов от положения равновесия, когда применим закон Гука, вместо уравнения (1.3) можно записать: $\sigma=\sigma_m(\pi/\lambda_m)(r-r_0)$.

Из сравнения с законом Гука получим:

$$\lambda_m = \sigma_m\pi r_0/E \qquad (1.5)$$

Подстановка в уравнение (1.4) дает:

$$\sigma_m = (\alpha E/r_0)^{1/2} \qquad (1.6)$$

Часто для оценок теоретической прочности пользуются совсем упрощенной формулой, получаемой из уравнения (1.6), если учесть, что для атомных кристаллов максимум квазиупругой силы достигается при 10—20% удлинения межатомной связи. Это соответствует $\lambda_m=(0{,}2\div0{,}4)r_0$, и при этом получается формула

$$\sigma_m = \varkappa_0 E \qquad (1.7)$$

где $\varkappa_0=0{,}06\div0{,}13$, или в среднем $\varkappa_0\approx0{,}1$.

Формула (1.7) не применима для материалов, у которых модуль упругости определяется одним типом связи, а прочность — другим. К таким материалам относятся полимеры, у которых, как правило, модуль упругости определяется межмолекулярными силами, а прочность — химическими связями. Только в случае предельно ориентированных полимеров и модуль упругости, и прочность в направлении ориентации цепей определяются химическими связями. Приближенные оценки заложенных в различных полимерах ресурсов прочности имеют непосредственное практическое значение.

1.3. Теоретическая прочность полимеров при растяжении

Приближенный метод, рассмотренный в предыдущем разделе (формула Орована), является косвенным, так как для нахождения σ_m необходимо определение экспериментального значения модуля упругости. В этом разделе кратко рассматриваются результаты прямых методов расчета σ_m (подробнее см. [1.3]).

Для ковалентных связей типа С—С и других применима формула Морзе. Прочность таких связей при разрыве характеризуется соотношениями

$$F_m = DK/2; \quad r_m = r_0 [1 + \ln 2/(r_0 K)]; \quad K = (k_r/2D)^{1/2}$$

где $D = E_D$ — энергия диссоциации, определяемая экспериментально независимыми методами; k_r — силовая постоянная, характеризующая валентные колебания атомов (определяется из спектроскопических данных).

Расчет Келли [1.2] по этим формулам приводит для полиэтиленовой полимерной цепи ($r_0 = 0{,}154$ нм) к значению $\sigma_m = 34{,}3$ ГПа.

В предельно ориентированном линейном полимере теоретическая прочность вдоль оси ориентации (тип *I* на рис. 1.1) определяется химическими связями и структурой полимерной цепи, а поперек ориентации — силами межмолекулярного взаимодействия. Результаты точных расчетов [1.3] для некоторых предельно ориентированных полимеров и алмаза приведены в табл. 1.1.

Значения теоретической прочности ряда ориентированных полимеров приведены также в работах Перепелкина [1.6].

Теоретическая прочность существенно зависит от структуры полимера и, в частности, от степени молекулярной ориентации. Для предельно ориентированного полимера при малых молекулярных массах, когда разрушение идет не за счет разрыва химических связей, а путем относительного сдвига полимерных цепей и преодоления сил межмолекулярного взаимодействия, теоретическая прочность зависит от молекулярной массы. При больших молекулярных массах разрушение идет путем разрыва полимерных цепей и от молекулярной массы не зависит. Данные, приведенные в табл. 1.1 для полиэтилена и капрона, относятся к этому случаю. Для этих полимеров в предельно ориентированном состоянии теоретическая прочность в направлении ориентации очень высока (35,2 ГПа и 30,0 ГПа). В неориентированных полимерах в среднем только третья часть полимерных цепей ориентирована в направлении растяжения (хрупкий разрыв). Остальные $^2/_3$ цепей можно считать ненагруженными. Поэтому теоретическая прочность неориентированных полимеров примерно в три раза меньше, чем предельно ориентированных. Для полиэтилена $\sigma_m \approx 15$ ГПа, а для капрона $\sigma_m \approx 10$ ГПа (без учета сил межмолекулярного взаимодействия). Теоретическая прочность предельно ориентированного капрона в поперечном направлении (тип *II* на рис. 1.1) определяется в основном межмолекулярными связями. По данным Валишина [1.3], в этом случае $\sigma_m = 2{,}60$ ГПа, что значительно ниже прочности неориентированного капрона по всем направлениям: $\sigma_m = 11{,}8$ ГПа (с учетом межмолекулярных сил).

ТАБЛИЦА 1.1. **Теоретическая прочность σ_m и модуль упругости при растяжении E некоторых предельно ориентированных полимеров и алмаза**

	σ_m, ГПа	E, ГПа	$\varkappa_0$
Капрон			
вдоль оси ориентации	30,0	188	0,16
поперек оси ориентации	2,60	26	0,10
Полиэтилен вдоль оси ориентации*	35,2	452	0,08
	34,3	263	0,13
	32—37	285	0,11—0,13
Алмаз в направлениях			
<111>	104	1246	0,084
<110>	152	1874	0,080
<100>	230	2806	0,082

* По данным разных авторов.

Приведенное значение теоретической прочности вдоль оси ориентированного капрона относится к достаточно длинным полимерным цепям (большой молекулярной массе полимера), когда число концов цепей в образце ничтожно мало. С уменьшением молекулярной массы *M* число цепей возрастает, и часть цепей в каждом поперечном сечении не участвует в разрывах химических связей. При достаточно низкой молекулярной массе при разрыве полимера рвутся только межмолекулярные связи между концевыми частями полимерных цепей. Это приводит к тому, что для капронового волокна, например, теоретическая прочность с уменьшением *M* снижается от 30 до 2,6 ГПа. Прочность неориентированного капрона с уменьшением *M* снижается от 11,8 до 2,6 ГПа.

Связи С—С являются основными для многих органических полимеров, а связи Si—O — для неорганических полимеров (силикатные стекла). Алмаз образован связями С—С, а кварцевое стекло — связями Si—O. Для кварцевого стекла Нараи-Сабо и Ладик [1.3] рассчитали теоретическую прочность при растяжении $\sigma_m = 25{,}08$ ГПа, что близко к σ_m ориентированных полимеров. Для алмаза (см. с. 16) характерны значительно более высокие значения σ_m, так как плотность расположения связей С—С в объеме алмаза выше, чем у линейных полимеров. Насколько высоки резервы прочности ориентированных полимеров, видно из того, что на практике наибольшая прочность, достигнутая при ориентационной вытяжке капроновых волокон, равна 1,0—1,5 ГПа, что значительно ниже теоретической прочности.

1.4. Теоретическая прочность при сдвиге

Первый расчет теоретической прочности при сдвиге был выполнен Френкелем [1.7] для идеального кристалла без дислокаций и других нарушений структуры. Рассмотрим две соседние атомные плоскости в кристалле с расстоянием b между соседними атомами в направлении приложенного напряжения сдвига τ_s. Расстояние между плоскостями равно d_0. При сдвиге верхняя атомная плоскость смещается относительно нижней на величину x (при $\tau_s=0$ значение $x=0$). При таком смещении атомных плоскостей атомы, находящиеся в соседних плоскостях, сближаются, и начинают проявляться силы отталкивания. Поэтому начальное расстояние между плоскостями несколько увеличивается. Соответственно потенциальная энергия взаимодействия атомов обеих плоскостей возрастает и достигает максимума, когда противолежащие атомы оказываются точно друг под другом. При дальнейшем смещении потенциальная энергия снижается до минимума и затем снова начинает возрастать.

Френкель предложил для потенциальной энергии следующее уравнение:

$$U(x) = \frac{b^2G}{4\pi^2 d_0}\left(1 - \cos 2\pi \frac{x}{b}\right)$$

отвечающее представлению произвольной периодической функции первым членом ряда Фурье. Значение максимума производной $-dU/dx$ соответствует теоретической прочности твердого тела при сдвиге τ_m.

Келли [1.2] подробно рассмотрел проблему теоретической прочности при сдвиге. Напряжение сдвига может быть выражено уравнением:

$$\tau_s = C \sin 2\pi \frac{x}{b}$$

Для малых x величина $(d\tau_s/dx)d_0$ равна модулю сдвига G, следовательно, $C=bG/(2\pi d_0)$. Полученное отсюда уравнение для напряжения сдвига

$$\tau_s = \frac{bG}{2\pi d_0} \sin 2\pi \frac{x}{b}$$

получается из уравнения Френкеля, если учесть, что напряжение сдвига равно $-dU/dx$. Максимум напряжения будет достигнут, если $\sin(2\pi x/b)=1$, а это значит, что $2\pi x/b=\pi/2$, и, следовательно, $x=b/4$. Отсюда теоретическая прочность при сдвиге равна

$$\tau_m = bG/(2\pi d_0)$$

Эта формула пригодна лишь для грубых оценок теоретической прочности. Для кристалла с гранецентрированной кубической решеткой, когда $b=a/\sqrt{6}$, $d_0=a/\sqrt{3}$ (a — параметр решетки), получим $\tau_m=\varkappa_0 G$, где $\varkappa_0=0{,}11$. Более точные расчеты теоретической прочности при сдвиге были выполнены Тайсоном [1.4] для кристаллов каменной соли и алмаза. Для NaCl он получил при сдвиге плоскости (110) в направлении ⟨110⟩ $\tau_m=2{,}9$ ГПа, а при сдвиге плоскости (100) в этом же направлении $\tau_m=3{,}7$ ГПа. Для алмаза при сдвиге плоскости (111) в направлении ⟨110⟩ получено значение $\tau_m=9{,}3$ ГПа. Из этих данных следует, что значения теоретической прочности твердых тел при сдвиге и при растяжении близки.

Для полимеров расчет теоретической прочности при сдвиге не проводился. Такой расчет представляет бо́льшие трудности, чем расчет прочности при растяжении ориентированного полимера; они связаны с тем, что в кристаллических полимерах нет столь совершенной кристаллической структуры, как в металлах и других кристаллах. Поэтому для оценки τ_m приходится пользоваться формулой Орована:

$$\tau_m = 0{,}1G$$

где G — модуль сдвига в направлении среза.

Оцененная таким образом для предельно ориентированного полимера теоретическая прочность при сдвиге вдоль оси ориентации τ_m (тип *III* на рис. 1.1) значительно меньше σ_m при растяжении, так как в первом случае преодолеваются силы межмолекулярного взаимодействия, а во втором рвутся химические связи. При сдвиге перпендикулярно направлению ориентации (тип *IV* на рис. 1.1), наоборот, τ_m значительно больше, чем при поперечном растяжении (тип *II* на рис. 1.1), так как при поперечном сдвиге рвутся химические связи, а при растяжении преодолеваются силы межмолекулярного взаимодействия. Так же ведут себя и модули упругости G и E.

Итак, за теоретическую прочность полимера σ_m принимается прочность полимерных цепей с «идеальной» структурой, равномерно нагруженных при деформации. При этом структура карбоцепных полимеров считается идеальной, если в цепях нет ослабленных связей С—С, а ее прочность характеризуется табличным значением прочности связи С—С для изолированных атомов, равной 345 кДж/моль [1.2].

Для предельно ориентированного полиамида $\sigma_m=30$ ГПа вдоль осей макромолекул и $\sigma_m=2{,}6$ ГПа в поперечном направлении. Это означает, что прочность, определяемая разрывом химических связей, в 11,5 раза больше, чем прочность, обусловленная межмолекулярными связями. Теоретическая прочность неориентированного полиамида имеет промежуточное значение (около 12 ГПа). Хотя ни один реальный материал не достигает теоретической прочности, практическая значимость этого понятия заключается в том, что σ_m указывает на предел, к которому надо стремиться при создании высокопрочных и сверхпрочных материалов.

2 ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ РАЗРЫВА ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ И ФОНОННАЯ КОНЦЕПЦИЯ РАЗРУШЕНИЯ

При расчете теоретической прочности влияние теплового движения полимерной цепи не учитывалось, т. е. задача решалась в статических, а не в динамических условиях. В этой главе рассматривается разрыв полимерных цепей с учетом теплового движения.

2.1. Термофлуктуационный разрыв полимерной цепи и долговечность

Известный закон распределения Максвелла по скоростям атомов или по их кинетическим энергиям является общим физическим законом, выражающим флуктуационную природу движения частиц, независимую от агрегатного состояния вещества. Согласно этому закону, имеется характеризуемая средним временем ожидания τ_* вероятность того, что данный атом или группа атомов в полимерной цепи получит кинетическую энергию, достаточную для разрыва химической связи. Произойдет разрыв, или деструкция связи, которая, если температура не слишком высока, практически немедленно вновь восстановится (рекомбинирует), так как внешних растягивающих сил, стремящихся удержать атомы в разорванном состоянии, нет. Минимальную кинетическую энергию, которая необходима для разрыва связи, называют энергией активации разрыва связи U_0. При приложении растягивающей силы f=const энергия активации U станет меньше U_0, так как на пути λ_m (см. рис. 1.2) при преодолении потенциального барьера совершается еще и работа внешних сил, равная $\lambda_m f$. Поэтому энергия активации будет равна $U=U_0-\lambda_m f$.

Время ожидания разрыва τ_* какой-либо химической связи в полимерной цепи равно:

$$\tau_* = \tau_0 \exp[(U_0 - \lambda_m f)/kT] \quad (2.1)$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; τ_0 — период колебания атомов, который можно экспериментально определить методом ИКС (по линии поглощения инфракрасного спектра); U_0 — потенциальный барьер при $f=0$, который необходимо преодолеть при разрыве связи (часто полагают, что $U_0 \approx U_D$, где U_D — энергия диссоциации); λ_m — расстояние между минимумом и максимумом потенциальной энергии; f — постоянная внешняя растягивающая сила.

Уравнение (2.1) показывает, что чем выше температура, тем меньшая необходима сила f для достижения определенного времени ожидания разрыва.

Формула (2.1) относится к времени разрыва одной связи в полимерной цепи. Если в полимерной цепи имеется n связей и она рассматривается изолированно (рис. 2.1, *I*), то время ожидания разрыва цепи в любом месте будет в n раз меньше:

$$\tau_* = (\tau_0/n) \exp[(U_0 - \lambda_m f)/kT] \quad (2.1а)$$

В случае полимера, например волокна, разрыв распространяется последовательно — разрываются цепи по сечению AB (рис. 2.1, *II*). При этом образуются поверхности разрыва. Кинетика процесса определяется разрывом определенных химических связей в сечении AB, а не разрывом связей в объеме. Поэтому для реальных полимеров применима формула (2.1), характеризующая время разрыва одной связи. Так как при распространении очага разрушения (или трещины) вдоль поверхности разрушения AB связи рвутся не одновременно, а последовательно, то в напряженном состоянии, в котором растягивающая сила каждой цепи f=const, долговечность образца с N_0 цепями на пути движения фронта разрыва суммируется. Поэтому она равна $\tau \approx N_0\tau_*$, или

$$\tau = \tau_0 N_0 \exp[(U_0 - \lambda_m f)/kT] \quad (2.1б)$$

При критическом значении силы $f_к=U_0/\lambda_m$ долговечность $\tau_к=\tau_0 N_0$. Для связи С—С $\tau_0=3{,}3\cdot10^{-14}$ с (по данным ИКС). На пути разрыва L число связей составляет $N_0=L/\lambda_0$, где λ_0 — межмолекулярное расстояние, в полимерных волокнах равное примерно 0,4 нм, а L — ширина образца. Долговечность образца с $L=1$ см должна быть равна $\tau_к=10^{-6}$ с. В то же время максимально возможная скорость роста трещины примерно равна половине скорости звука, т. е. $v_к=10^5$ см/с. Поэтому фактическая долговечность образца с $L=1$ см при $f=f_к$ не может быть меньше $L/v_к \approx 10^{-5}$ с, что на порядок больше $\tau_к$, оцененного по (2.1б). Это указывает на то, что вблизи $f=f_к$ термофлуктуационный механизм разрыва полимерной цепи не работает. Цепи между тепловыми флуктуациями успевают разорваться непосредственно под действием внешних сил, близких или равных критической силе, которая равна прочности цепи при атермическом механизме разрыва.

Смекаль первым объяснил уменьшение прочности твердых тел с возрастанием тепловых флуктуаций, которые вместе с упругой энергией, запасенной в твердом теле, вызывают разрушение. Он же ввел понятие об атермическом механизме разруше-

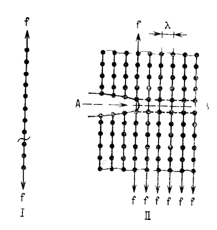


Рис. 2.1 Схематическое изображение разрыва изолированной полимерной цепи (I) и разрыва ориентированного полимера с образованием поверхностей разрыва (II).

ния. В дальнейшем на роль тепловых флуктуаций в разрушении твердых тел указывали Понселе, Александров [2.2], Кокс, Гуль [2.3] и др. [1.3]. Журковым с сотр. [2.4—2.7] на основе фундаментальных исследований кинетики разрушения металлов, ионных кристаллов, полимеров и других твердых тел была основана и развита концепция о термофлуктуационной природе прочности и выдвинут кинетический подход к процессу разрушения. Основное положение, сформулированное Журковым, заключается в том, что разрушение твердых тел (разрыв химических связей) происходит вследствие тепловых флуктуаций. Роль внешних нагрузок сводится к увеличению вероятности разрыва. Иначе говоря, растягивающее напряжение ускоряет термофлуктуационный разрыв химических связей.

Модель межатомных сил, примененная для расчета теоретической прочности, учитывала силовой ангармонизм (нелинейность сил взаимодействия между атомами), проявляющийся в процессе разрыва связей. Уравнение (2.1) также получено с учетом ангармонизма, обусловливающего в твердых телах тепловое расширение и другие тепловые свойства. При высоких температурах (когда $kT \approx U$, где $U=U_0-\lambda_m f$) практически первое отклонение атома от положения равновесия (первое колебание) приводит к переходу через потенциальный барьер U, и поэтому τ_* равно периоду колебания τ_0.

Рассмотрим ориентированный полимер (волокно или пленку) с полимерными цепями, расположенными вдоль оси ориентации. Если пренебречь межмолекулярными взаимодействиями и считать, что все цепи в данном сечении квазинезависимы и рвутся практически одновременно, то долговечность такого образца $\tau=\tau_*$. Такая модель разрушения полимера принималась в работах Журкова с сотр как исходная. Если λ_0 — межмолекулярное расстояние, то имеет место соотношение $\sigma \approx f/\lambda_0^2$, где σ — растягивающее напряжение. Тогда вместо уравнения (2.1) получим при режиме нагрузки σ=const для механизма одновременного разрыва всех связей в сечении образца следующее уравнение:

$$\tau = \tau_0 \exp[(U_0 - v_A\sigma)/kT] \tag{2.2}$$

где τ_0 — период валентных колебаний в полимерных цепях; $v_A=\lambda^2{}_0\lambda_m$ — флуктуационный объем ($\tau_0 \approx 3\cdot10^{-14}$ с для С—С-связей).

Рассмотрим теперь, что дает механизм последовательного разрыва связей. Проанализируем сначала упомянутый уже случай, когда при движении разреза, пересекающего образец-полоску, растягивающая сила на каждую цепь f=const. Это значит, что в оставшемся неразрушенном сечении напряжение $\sigma'=f/\lambda_0^2$, т. е. σ'=const, а номинальное напряжение σ уменьшается по закону $\sigma=\sigma'(1-l/L)$, где l — длина растущего разреза, L — ширина образца-полоски. В этом случае уравнение (2.1б) принимает вид:

$$\tau = \tau_0 N_0 \exp[(U_0 - v_A\sigma')/kT] \tag{2.2a}$$

где $N_0=L/\lambda_0=2{,}4\cdot10^7$ см$^{-1}$ (при $\lambda_0=4{,}2\cdot10^{-8}$ см), $L=1$ см; $\tau_0=3{,}3\cdot10^{-14}$ с; $\tau_0N_0=8\cdot10^{-7}$ см

Если поддерживать σ=const, как это делается в опытах по долговечности, то f и σ' будут увеличиваться при росте разреза по закону $\sigma'=\sigma/(1-l/L)$. При этом долговечность будет иметь промежуточное значение между значениями, даваемыми (2.2) и (2.2а), а предэкспонента будет находиться между τ_0 и τ_0N_0.

Приведенные выше уравнения получены в предположении, что образец полимера имеет идеальную ориентированную структуру и все цепи нагружены в момент приложения нагрузки равномерно. В этом случае коэффициент перегрузки цепей $\varkappa=1$. В реальных полимерах $\varkappa>1$, и в уравнениях (2.2) и (2.2а) v_A нужно заменить на $\gamma=v_A\varkappa$, где γ — структурно-чувствительный параметр Журкова.

Уравнение (2.2) при такой замене становится уравнением Журкова для полимеров с реальной структурой ($\varkappa\neq1$). Запишем теперь уравнение долговечности Журкова в форме, дающей возможность в последующем уточнить смысл и численное значение предэкспоненты

$$\tau = C \exp[(U_0 - \gamma\sigma)/kT] \tag{2.3}$$

Предэкспонента C, как было показано, для механизма одновременного разрыва всех связей в данном поперечном сечении равна $\tau_0=3\cdot10^{-14}$ с, а для механизма последовательного разрыва связей может находиться предположительно в пределах от $8\cdot10^{-7}$ до $3\cdot10^{-14}$ с в зависимости от условий опыта.

Для идеальной структуры полимера ($\varkappa=1$) и для механизма одновременного разрыва связей, эквивалентного разрыву квазинезависимых изолированных полимерных цепей, разрывное напряжение, если τ известно или задано, равно в соответствии с уравнением (2.2):

$$\sigma = U_0/v_A - (2{,}3kT/v_A)\lg(\tau/\tau_0) \tag{2.4}$$

При $T=0$ К получим по смыслу предельно достижимую прочность σ_n для идеальной структуры полимера с равномерно нагруженными цепями:

$$\sigma_n = U_0/v_A \quad (2.5)$$

Гипотетический механизм одновременного разрыва связей на опыте не реализуется, но формула (2.5) может быть полезна для оценки предельно достижимой прочности полимеров по известным U_0 и v_A. Энергия активации как характеристика отдельной химической связи не зависит от обсуждаемых механизмов разрушения, степени ориентации и других факторов. Поэтому для U_0 может быть взята величина, определяемая на опыте. Флуктуационный объем, как это будет показано далее, может быть рассчитан из структуры полимера.

Если $U_0=E_D$ (энергия диссоциации связей в идеальной полимерной цепочке), мы получим значение теоретической прочности:

$$\sigma_m = E_D/v_A \quad (2.6)$$

По данным Котрелла [2.8], энергия диссоциации связей С—С равна $E_D=345$ кДж/моль (для полиэтилена), а связей С—N составляет $E_D=304$ кДж/моль (для полиамида). Чтобы оценить теоретическую прочность, надо знать v_A, а следовательно, λ_0 и λ_m. Если же теоретическая прочность известна (см. табл. 1.1), то можно оценить v_A.

2.2. Расчет констант долговечности полимерной цепи

Флуктуационный объем v_A был введен при рассмотрении механизма разрушения твердых тел в термофлуктуационной теории долговечности [2.9]. Было показано, что в общем случае $\gamma > v_A$.

В серии работ [2.10—2.13] Губанов и Чевычелов рассчитывали энергию разрыва реальных полимерных цепей U_D и $\gamma_{теор}=v_A$, считая, что структура цепей идеальна и нагрузка в полимере распределена по цепям равномерно. В основном расчеты велись для полимера в предельно ориентированном состоянии (волокна). Было показано, что значение U_D практически близко к экспериментальному значению U_0 (за исключением полиэтилена).

Энергия взаимодействия соседних атомов полимерной цепи представлена на рис. 2.2 (кривая *1*). Для органических полимеров потенциальная энергия взаимодействия задавалась в виде функции Морзе. Если к цепи приложена постоянная внешняя сила $f=\text{const}$, то энергия взаимодействия соседних атомов описывается кривой с максимумом (кривая *2* на рис. 2.2). Таким образом, в теории Губанова и Чевычелова максимум появлялся только при наличии растягивающей силы. (На рис. 2.2. r_0 — межатомное расстояние, или длина химической связи; λ_m — удлинение связи при разрыве; U_D — энергия диссоциации, равная энергии активации при $f=0$; U — потенциальный барьер, равный энергии активации разрыва связи в растянутой полимерной цепи и зависящий от величины $f=\text{const}$.)

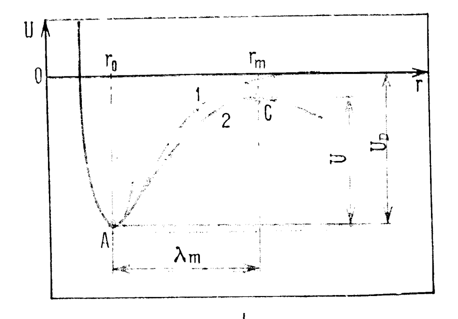


Рис. 2.2. Потенциальная энергия взаимодействия двух атомов полимерной цепи:
1 — при $f=0$;
2 — при $f=\text{const}$.

Из квантовой химии известно, что кривая зависимости энергии взаимодействия двух отдельных (не входящих в цепь) атомов от расстояния r между ними в отсутствие внешних сил не имеет максимума на конечном расстоянии. Потенциальная энергия атомов, взаимодействующих по потенциалу Морзе, достигает наибольшего значения $U(r)=0$ только при $r \to \infty$, а энергия диссоциации $E_D=D=U(\infty)-U(r_0)$. Такая одноуровневая исходная модель потенциальной энергии была принята в этих работах. Между тем в полимерной цепи атомы не изолированы друг

ТАБЛИЦА 2.1. **Значения энергии активации разрушения* полимеров U_0, энергии разрыва полимерных цепей U_D и энергии диссоциации химических связей E_D**

Полимер	U_0, кДж/моль (экспер.) [2.7]	U_D, кДж/моль (теор.) [2.11]	E_D, кДж/моль [2.8]
Полиамид (капрон)	188	203	304**
Полиэтилен	109	250	345***
Полипропилен	234	230	»
	125	»	»
Полистирол	222	220	»
	230	—	»
Поливинилхлорид	146	150	»
Полиакрилонитрил	201	213	»
	167	«	»
Политетрафторэтилен	305	291	»
	314	—	»
Полиэтилентерефталат	222	—	»
Полиметилметакрилат	134	—	»
	230		

* Энергия активации U_0 (а также U_D) практически не зависит от степени ориентации полимера. Два значения U_0 означают, что измерения проводились на образцах полимера, синтезированного в различных технологических условиях.
** Связь С—N.
*** Связь С—С.

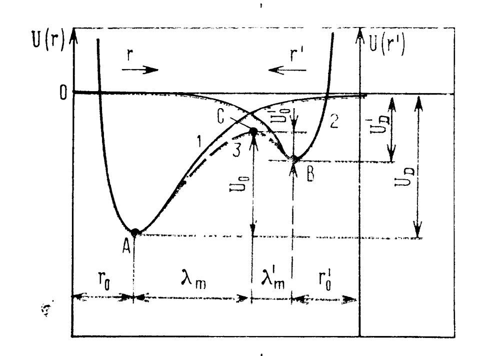


Рис. 2.3. Потенциальная энергия атома полимерной цепи при $f=0$:

1 — до разрыва;
2 — после разрыва;
3 — при разрыве химической связи.

от друга ни до, ни после разрыва. После разрыва атомы становятся концевыми и не диссоциируют. В соответствии с атомным механизмом разрыва твердого тела в работе [2.9] предложена двухуровневая модель процесса разрушения.

Для полимерной цепи двухуровневая модель представлена на рис. 2.3. (U_0 — потенциальный барьер при разрыве, U_0' — при рекомбинации связи; U_D — энергия диссоциации при одновременном разрыве всех связей в цепи (U_D' — энергия диссоциации концевого атома; λ_m — расстояние от минимума — точка A — до максимума — точка C.) Можно представить два случая распада полимерной цепи. Первый, когда все связи в цепи разрываются одновременно, и вся цепь полностью диссоциирует на атомы (этот случай представлен на рис. 2.2). Второй, когда рвется одна связь и вся полимерная цепь распадается на два фрагмента (этот случай приведен на рис. 2.3). При этом атом переходит из «объемного» состояния (A) в «поверхностное» (B), проходя через максимум (C). Потенциальная кривая *1* относится к внутреннему атому цепи, а кривая *2* — к концевому. Такая двухуровневая модель будет рассмотрена применительно к термофлуктуационной теории долговечности в последующем.

В модели, соответствующей рис. 2.2, энергия активации разрушения при $f=0$ (или $\sigma=0$) считалась равной экспериментальной энергии термодиссоциации E_D, а в модели, отвечающей рис. 2.3,— равной потенциальному барьеру, который меньше, чем E_D. Это одна из причин того, что экспериментальные значения U_0 оказались несколько меньше, чем значения U_D (табл. 2.1), теоретически рассчитанные Губановым и Чевычеловым для различных полимеров с учетом типа валентных связей, химических реакций, протекающих при разрыве цепи, и межмолекулярных взаимодействий, которые необходимо принимать во внимание, если рассматривается не отдельная полимерная цепь, а весь полимер. Этими же авторами для многих полимеров был рассчитан флуктуационный объем $\gamma_{теор}=v_A$ в полимере с идеальной ориентированной структурой как без учета, так и

с учетом межмолекулярных взаимодействий. В табл. 2.2 приведены данные для двух важнейших волокнообразующих полимеров — полиамида (капрона) и полиэтилена.

Наиболее достоверные данные, полученные для полиамида ($v_A=1{,}7\cdot10^{-20}$ мм^3) и полиэтилена ($v_A=1{,}5\cdot10^{-20}$ мм^3), можно сравнить с данными, рассчитанными по формуле (2.6), приняв: $E_D=345$ кДж/моль для связи С—С и теоретическая прочность полиэтилена равна 35,2 ГПа; $E_D=304$ кДж/моль для связи С—N и теоретическая прочность полиамида равна 30 ГПа. Результаты, приведенные в табл. 2.2, хорошо согласуются с данными Губанова и Чевычелова.

Более простую оценку флуктуационного объема можно произвести по формуле $v_A=\lambda_0^2\lambda_m$. По данным [2.10], $\lambda_m=0{,}15$ нм для связей С—N. Если учесть, что межмолекулярное расстояние в ориентированных полимерах $\lambda_0\approx0{,}4$ нм, то $v_A=2{,}4\cdot10^{-20}$ мм^3, что также согласуется с расчетами [2.10]. Для неориентированного состояния с полностью разупорядоченной ориентацией цепей [2.10] считается, что в среднем только $^1/_3$ цепей работает на разрыв. Поэтому эффективный флуктуационный объем должен возрасти примерно в три раза. Наконец, в табл. 2.2 приведены экспериментальные значения коэффициента $\gamma=\varkappa v_A$, которые существенно больше, чем v_A. Это объясняется неравномерным распределением нагрузки на цепи (имеются цепи, перегруженные в $\varkappa$ раз). Для капрона $\varkappa=20{,}6/1{,}7=12$; для полиэтилена $\varkappa=13{,}5/1{,}5=9{,}0$.

ТАБЛИЦА 2.2. **Термофлуктуационные константы процесса разрушения для ориентированных полиамидов**

Полимер	Энергия активации, кДж/моль		$\gamma\cdot10^{20}$, мм^3 (экспер.)	$v_A\cdot10^{20}$, мм^3 (теор.)	По данным
	U_0 (экспер.)	U_D и E_D (теор.)			
Полиамид	188	203 (U_D)	20,6	2,8*	[2.10—2.13]
				1,7**	»
		188 (U_D)	—	1,6	[2.27]
		304 (E_D)		1,7	[2.8] и формула (2.6) (σ_m=30 ГПа)
Полиэтилен	109	250 (U_D)	13,5	3,55*	[2.10—2.13]
				1,4—1,6**	»
		109 (U_D)	—	1,3	[2.27[
		345 (E_D)		1,6	[2.8] и формула (2.6) (σ_m = = 35,2 ГПа)

* Без учета межмолекулярных взаимодействий.
** С учетом межмолекулярных взаимодействий.

2.3. Фононная концепция разрушения

В работах [1.3, 2.14] предложена фононная концепция разрушения, которая в последнее время привлекает все большее внимание. При разрушении твердых тел и полимеров можно выделить три типа разрыва связей.

1. Разрыв связей в вершинах трещин, т. е. в области перенапряжений, которые характерны для трещины независимо от того, через какие элементы молекулярной и надмолекулярной структуры проходит ее вершина. Область перенапряжений представляет собой микрообъект, перемещающийся по образцу по мере перемещения фронта трещины. Вероятность разрыва связей в этой области больше, чем в других местах образца, так как эта вероятность определяется не средним напряжением в образце σ, а локальным напряжением в вершине трещины σ_*, равным $\varkappa\sigma$ (где $\varkappa$ — коэффициент перенапряжения).

2. Разрыв связей в слабых местах структуры, т. е. на периодически повторяющихся, характерных для данной структуры участках, которые могут не быть существенными концентраторами напряжения (как микротрещины), но еще до приложения внешней нагрузки содержат структурнослабые места и связи. В этих слабых местах под действием напряжений и тепловых флуктуаций возникают дефекты типа разрыхлений или субмикротрещин, которые затем становятся источниками микротрещин.

3. Разрыв нормально нагруженных связей во всех остальных участках объема образца, носящий наиболее случайный характер.

Хотя во всех трех случаях разрыв связей между атомами определяется термофлуктуационным механизмом, детальный механизм реализации этих флуктуаций зависит от природы твердого тела, условий его разрушения и, наконец, от того, в какой из трех выше рассмотренных областей рвутся связи между атомами.

В обычных низкопрочных материалах, как правило, основную роль играет разрыв связей в первой области, меньшую роль — во второй и в третьей (объемное разрушение). Однако по мере роста температуры, уменьшения внешнего напряжения и уменьшения поперечных размеров образца роль разрывов связей во второй и третьей областях может оказаться определяющей даже для долговечности низкопрочных материалов.

В высокопрочных материалах начальные микротрещины отсутствуют, тем самым отсутствует первая область разрушения по крайней мере на первой стадии разрушения. Процесс хрупкого разрушения этих материалов включает две основные стадии: флуктуационное образование множества примерно одинаковых дефектов в слабых местах структуры и рост из этих дефектов трещин.

Рассматривать развитие отдельных дефектов как независимые процессы можно лишь в самом начале разрушения. По мере развития дефектов выделяющаяся при разрыве связей энергия приводит к повышению плотности фононов определенных частот (неравновесных фононов). Такая «подкачка» энергии влияет как на развитие этого дефекта, так и на возникновение и развитие соседних. Чем больше плотность дефектов, тем сильнее их взаимодействие. Завершение процесса разрушения высокопрочной структуры можно представить себе как своеобразную цепную реакцию. В силу одинаковости элементов начальной структуры постепенное ее разрыхление идет достаточно равномерно и формирует явно выраженные микрообласти, которые можно рассматривать как независимые. Наступает момент, когда в каждой микрообласти достаточно небольшой флуктуации энергии, чтобы произошло разрушение. Возникнув случайно в одном месте структуры, это локальное разрушение вследствие неизбежного рассеяния энергии приведет к увеличению вероятности разрыва соседних слабых участков структуры («спусковой механизм»). При определенных условиях «коэффициент размножения» такой цепной реакции разрушения станет больше единицы, и образец разлетится на «осколки», размеры которых определяются размерами областей микронеоднородностей. Взрывной характер разрушения характерен для высокопрочных микрогетерогенных материалов типа «бездефектных» стекловолокон [1.3].

Чтобы корректно рассмотреть процесс разрыва связей как в полимерной цепи, так и в твердом теле, т. е. построить фононную теорию разрушения, в ряде случаев необходимо рассматривать не тепловые колебания отдельных атомов, а распространение, взаимодействие и генерирование фононов — статистически независимых квазичастиц. Этим будет сделан следующий необходимый шаг в развитии общей кинетической концепции разрушения.

2.4. Фононная теория разрушения полимерной цепи

В теории Губанова и Чевычелова [2.10—2.13] решение задачи о разрыве химической связи проводилось в квазистатическом приближении, т. е. без учета тепловых колебаний атомов. В излагаемой ниже теории эти колебания учитываются.

В физике твердого тела хорошо развиты методы описания теплового движения атомов с помощью представления о нормальных колебаниях или о фононной подсистеме твердого тела. При малых отклонениях атома от положения равновесия (см. т. *A* на рис. 2.2) осуществляются гармонические колебания, для которых квазиупругая сила линейно зависит от смещения (закон Гука с модулем упругости *E*), а потенциальная энергия является квадратичной функцией смещения (парабола в окре-

стности т. A). В этой области смещений разрыв химической связи не происходит. Разрыв ее возможен только при больших отклонениях от положения равновесия, когда нарушается закон Гука и тепловые колебания становятся асимметричными (явление ангармонизма). Если большие смещения атомов возникают под действием внешних сил, то проявляется силовой ангармонизм, приводящий к нарушению закона Гука (к нелинейной упругости). Если внешние силы отсутствуют, ангармонизм проявляется при относительно высоких температурах, когда амплитуды колебаний атомов становятся большими и также наблюдается асимметрия колебаний, приводящая к тепловому разрушению (температурный ангармонизм). В реальных случаях при $T>0$ К и в присутствии внешних сил проявляется как тот, так и другой ангармонизм.

В работах [2.10—2.13] учитывался только силовой ангармонизм. В работах [2.15—2.17] развита фононная теория разрушения полимерной цепи с учетом как силового, так и температурного ангармонизма. Однородная полимерная цепь моделировалась одномерной цепочкой атомов, взаимодействующих по закону Морзе. Исследовалась динамическая устойчивость цепочки при различных температурах в напряженном состоянии ($f\neq0$) и решалась задача о нахождении спектра колебаний цепочки и определении границ ее динамической устойчивости. В случае высоких температур или больших внешних напряжений смещение атомов от средних положений не является малым по сравнению с межатомным расстоянием. При нахождении колебательного спектра необходимо было учитывать ангармонические члены в разложении потенциальной энергии цепочки атомов.

Существуют критические значения $f_к$ и $T_к$, выше которых решение относительно частот колебаний атомов будет комплексным, означающим неустойчивость цепочки при распространении фононов (ее распад). При этом

$$T_к = 0{,}73E_D/k; \qquad f_к = f_m\left[1-\left(\frac{kT}{2E_D}\right)^{2/3}\right] \tag{2.7}$$

где E_D — энергия диссоциации химической связи (в потенциале Морзе обозначена D); $f_m=aE_D/2$; a — одна из постоянных потенциала Морзе.

При приложении внешней силы к цепи (см. рис. 2.2) потенциальная кривая Морзе (кривая *1*) переходит в кривую с максимумом (кривая *2*). При этом квазиупругая сила взаимодействия между атомами также проходит через максимум, соответствующий точке перегиба на кривой *2*.

Энергия активации разрыва связей U (см. рис. 2.2) в первом приближении зависит от силы следующим образом:

$$U = U_0 - 3f/a \tag{2.8}$$

При больших значениях силы зависимость энергии активации от нее становится нелинейной. Потенциальные кривые взаимодействия атомов на рис. 2.2 приведены при 0 К; при $T>0$ К

тепловые колебания атомов изменяют картину. Из-за ангармонизма происходит увеличение среднего расстояния между атомами и уменьшение U_0. Следовательно, U_0 и U оказываются зависящими от температуры. При 0 К $U_0=E_D$, а затем U_0 уменьшается с повышением температуры. Согласно расчетам, при $T_к$ величина $U_0=0{,}73E_D$.

Более точное решение задачи получено при учете взаимодействия и затухания фононов:

$$T_к = 0{,}11E_D/k; \qquad f_к = 0{,}7f_m\left[1-\left(\frac{13{,}5kT}{E_D}\right)^2\right] \tag{2.9}$$

Так как для связей С—С $E_D=345$ кДж/моль (см. табл. 2.1), то $T_к=4500$ К (для связей С—N $T_к\approx4000$ К). По физическому смыслу эта температура есть температура распада химических связей в ненапряженном твердом теле. Температура возгонки графита примерно равна 4000 К, что практически совпадает с результатом нашего расчета. При $T=T_к$ величина $U_0=0{,}11E_D$, а при 0 К она равна $U_0=E_D$ (для реальной цепи E_D надо заменить на U_D).

Зависимость U_0 от температуры в области температур до 500—700 К, т. е. ниже температуры химического разложения полимеров, близка к линейной:

$$U_0 = U_0^{(0)} - qT \tag{2.10}$$

где $q\approx k=8{,}4$ Дж/(моль·К).

При изменении температуры от 0 К до 300 К U_0 уменьшается на 2,6 кДж/моль, что составляет 1—2% от энергии активации. Были проведены расчеты и для реальных полимерных цепей с дефектами химической структуры в виде легких и тяжелых атомов цепи, замещающих основные атомы [2.15]. Поскольку наиболее вероятное значение λ_m составляет $(0{,}9\pm\pm0{,}1)\ 10^{-7}$ мм, для предельно ориентированных полимеров оценка v_A дает значение $1{,}45\cdot10^{-20}$ мм^3, согласующееся с данными табл. 2.2 (для полиамида $1{,}7\cdot10^{-20}$ мм^3, для полиэтилена $1{,}5\cdot10^{-20}$ мм^3). Правильная оценка флуктуационного объема играет исключительно большую роль для расчетов долговечности и прочности полимеров по формулам термофлуктуационной теории.

Хотя температурный коэффициент энергии активации q в формуле (2.10) слабо влияет на U_0 при температурах до 500 К, температурный эффект ангармоничности необходимо учитывать при анализе результатов исследования долговечности вблизи критического напряжения $\sigma_к$ и для уточнения значения U_0.

Кратко рассмотрим физический смысл q. Температурный ангармонизм влияет на процесс разрушения тем сильнее, чем выше температура и больше амплитуда колебаний атома. Ангармонизм, как известно, приводит к объемному тепловому расширению (иначе говоря, давление фононного газа создает внутреннее давление, расширяющее твердое тело). В результа-

те химические связи растягиваются тем сильнее, чем выше температура. Отсюда следует, что в соответствии с соотношением (2.10) для «дорыва» связей требуется меньшая энергия активации, чем при низких температурах. Приближенно можно записать, что $q \approx C_0 \Delta V/(V_0 \Delta T)$, а следовательно, $q = C_0 \beta_V$, где β_V — коэффициент объемного теплового расширения.

Таким образом, для долговечности имеет значение как коэффициент γ, выражающий силовой ангармонизм, так и коэффициент q, выражающий температурный ангармонизм. Коэффициент γ существенно влияет на энергию активации U, а коэффициент q — на предэкспоненту C в уравнении долговечности. При этом следует иметь в виду, что если рассматривать уравнение долговечности Журкова (2.3) в качестве экспериментально установленного закона, не обязательно считать, что C есть τ_0 — период колебаний атомов, а постоянная γ равна $\gamma = v_A \varkappa$, где v_A — флуктуационный объем, $\varkappa$ — коэффициент перенапряжения; нулевую энергию активации U_0 тогда нужно заменить константой $U_0^{(0)}$, не зависящей от напряжения и температуры.

2.5. Динамика разрыва полимерной цепи

Фононная система с затуханием характеризуется конечной величиной длины свободного пробега фононов — квазичастиц, связанных с тепловым движением в твердом теле и возникающих вследствие ангармонизма. Разрушающие флуктуации обусловлены существованием фононов относительно большой энергии, вызывающих возникновение как положительных флуктуаций плотности, так и отрицательных — дилатонов (областей с растянутыми связями и линейными размерами, близкими к длине свободного пробега фононов). В цепочке атомов, растягиваемой внешней силой, могут возникать дилатоны критических размеров. Если в дилатоне достигается некоторое критическое значение растяжения, начинается «накачка» в него энергии из окружающей среды (термостата), приводящая к локальному повышению температуры (флуктуации энергии) и удлинению связей вплоть до их разрыва. Понятие о дилатонах как новых квазичастицах было введено Мелькером и Кузнецовой [2.18] и Кусовым [2.19]. Несколько раньше [2.20] было показано, что в растянутой цепочке атомов может существовать метастабильная конфигурация атомов, в которой одно из межатомных расстояний значительно больше остальных. Это состояние является предразрывным и предшествует разрыву цепочки только в одном месте.

В работах Мелькера с сотр. [2.21—2.25] применялся метод молекулярной динамики, состоящий в численном интегрировании уравнений движения Ньютона атомов одномерной цепочки с потенциалом межатомного взаимодействия Морзе (цепочка

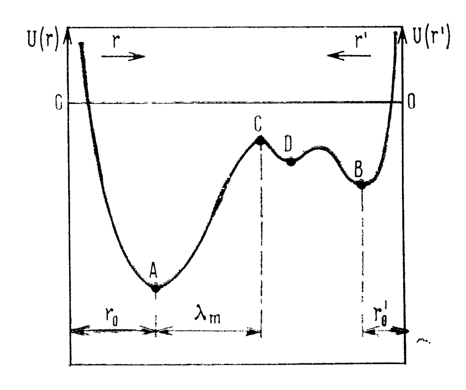


Рис. 2.4. Трехуровневая модель разрыва внутренней связи цепи с переходом атома в концевое состояние. Пояснения в тексте.

состояла из 50—100 атомов). При помощи ЭВМ проводилось численное интегрирование системы дифференциальных уравнений с различными начальными и граничными условиями и исследовались продольные колебания атомов цепочки.

При деформации цепочки меньше критического значения $\varepsilon_к$ межатомный потенциал имеет один минимум, а при $\varepsilon > \varepsilon_к$ — два минимума. Соответственно этому напряженная цепочка при $\varepsilon > \varepsilon_к$ имеет две частоты собственных колебаний: основную (как и при $\varepsilon < \varepsilon_к$) и более низкую, связанную с переходом через барьер, разделяющий два минимума. В результате группа атомов может совершать коллективное согласованное движение. Такая группа атомов получила название дилатона. Дилатоны перемещаются по цепочке и играют роль квазичастиц, облегчающих разрыв.

Полученные данные позволяют предложить трехуровневую модель изменения потенциальной энергии при разрыве химической связи в цепочке (рис. 2.4). Так, при $f = 0$ и $\varepsilon = 0$ работает двухуровневая модель (см. рис. 2.3). При $f \neq 0$ и $\varepsilon > \varepsilon_к$ возникает промежуточное возбужденное состояние в виде дилатона (точка D на рис. 2.4). Для того чтобы напряженная цепочка разорвалась, атомы рвущейся связи должны перейти из основного состояния A в возбужденное состояние D. Из состояния D атомы могут вернуться к основному состоянию или перейти в концевое состояние B после окончательного разрыва связи.

Из этих данных следуют два вывода: 1) в цепочке рвется одна из связей, а не n связей одновременно; 2) для «дорыва» связи в дилатоне требуется меньшая энергия активации, что может быть одной из причин того, что экспериментальные значения U_0 меньше E_D — энергии диссоциации связи C—C (345 кДж/моль) примерно в два раза. Моделирование на ЭВМ активационного разрыва цепочки атомов в работе [2.26] привело к таким же выводам.

Таким образом, в работах, выполненных с применением метода молекулярной динамики, обнаружен двухступенчатый флуктуационный механизм разрыва атомной цепочки. На пер-

вом этапе флуктуации приводят к образованию дилатона, живущего короткое время (несколько периодов атомных колебаний). Необходимая для этого флуктуация кинетической энергии меньше, чем флуктуация, требуемая для одноступенчатого разрыва связи. Вероятность двухступенчатого разрыва при умеренных и малых растяжениях превышает вероятность одноступенчатого разрыва и определяет долговечность цепочки, равную времени ожидания разрывной флуктуации τ_*. При изменении внешней силы в широком интервале наблюдается нелинейность зависимости энергии активации разрыва U от силы f, и, следовательно, коэффициент γ нельзя считать постоянным. Но для малых интервалов изменения силы результаты машинных экспериментов хорошо описываются уравнением (2.1a), причем суммарная энергия активации двухступенчатого разрыва почти равна энергии диссоциации E_D. Средние значения «констант» формулы (2.1a) следующие: $U_0=1{,}1E_D$, в предэкспоненте τ_0 — период атомных колебаний, n — число атомов в цепочке, а $\lambda_m=r_0/2$, что для связи C—C соответствует $\lambda_m=0{,}77\cdot10^{-7}$ мм. Это значение близко к данным Савина [2.17]: $(0{,}9\div1{,}0)10^{-7}$ мм. Энергия активации разрыва связи в динамическом состоянии (при наличии тепловых колебаний) превышает энергию активации в квазистатическом состоянии на $10\div25\%$.

Дилатонный механизм разрушения атомной цепочки был рассмотрен также Кусовым и Веттегренем [2.27, 2.28]. Рассчитывалось время ожидания появления дилатона в растянутой цепочке. Численные расчеты показали, что время ожидания и энергия дилатона с критическим значением растяжения оказались близкими к экспериментальным значениям долговечности и энергии активации разрушения твердых тел. Следовательно, можно считать, что долговечность определяется временем ожидания критического дилатона. Рассмотренная модель более всего отвечает предельно ориентированному полимеру (волокну) с идеальной структурой (капрон), для которого в табл. 2.2 приведен флуктуационный объем: $1{,}7\cdot10^{-20}$ мм³. Из данных Кусова и Веттегреня следует, что для цепей с энергией активации дилатона 188 кДж/моль, совпадающей с энергией активации разрушения капронового волокна U_0 (см. табл. 2.2), флуктуационный объем равен $1{,}6\cdot10^{-20}$ мм³ (при значении межмолекулярных расстояний 0,4 нм). Это значение близко к $1{,}7\cdot10^{-20}$ мм³. Для цепей с энергией активации дилатона 109 кДж/моль, совпадающей с энергией активации разрушения полиэтиленового волокна U_0 (см. табл. 2.2), флуктуационный объем равен $1{,}3\cdot10^{-20}$ мм³, что близко к $1{,}5\cdot10^{-20}$ мм³.

ТАБЛИЦА 2.3. **Разрывное удлинение λ_m для связей C—C и C—N в атомных цепях по данным различных теорий**

Химическая связь	$\lambda_m\cdot10^7$, мм	Условия расчета	По данным
C—C	1,2—1,3	Без учета затухания фононов	[2.15—2.17]
	0,9—1,0	С учетом затухания фононов	[2.15—2.17]
	0,8	Метод молекулярной динамики	[2.22, 2.23, 2.25]
C—N	1,2—1,5	Без учета теплового движения	[2.10]
	1,0—1,3	С учетом взаимодействия цепей (капрон)	[2.13]
	0,75	Метод молекулярной динамики	[2.22, 2.23, 2.25]

В теории прочности полимеров помимо флуктуационного объема важную роль играет разрывная длина химической связи λ_m. В табл. 2.3 приведены значения λ_m для двух типов связи, встречающихся в полимерах, по данным различных авторов. Наиболее вероятное значение для ковалентных связей в полимерных цепях $\lambda_m=0{,}9\cdot10^{-7}$ мм ($\pm0{,}1\cdot10^{-7}$ мм). В табл. 2.4 даны значения флуктуационного объема предельно ориентированных полиэтилена и полиамида (капронового волокна). Различные авторы приходят практически к одним и тем же значениям $v_A=1{,}5\cdot10^{-20}$ мм³ (полиэтиленовое волокно) и $v_A=1{,}7\cdot10^{-20}$ мм³ (капроновое волокно). Именно для этих полимеров производились теоретические расчеты v_A. Для всех других предельно ориентированных полимеров (волокон) рекомендуется применять $v_A=1{,}6\cdot10^{-20}$ мм³ ($\pm20\%$). Это значение можно получить из формулы $v_A=\lambda_0^2\lambda_m$, где $\lambda_m=0{,}9\cdot10^{-7}$ мм независимо от степени ориентации, а $\lambda_0=(4{,}2\pm0{,}2)10^{-7}$ мм. В предельно ориентированном состоянии, когда все цепи нагружены, площадь поперечного сечения, приходящаяся на одну цепь, равна приблизительно λ_0^2, а в неориентированном неупорядоченном полимере в среднем работают на растяжение и рвутся $^1/_3$ всех цепей. В этом случае на каждую рвущуюся цепь приходится площадь $3\lambda_0^2$ и соответственно $v_A\approx4{,}8\cdot10^{-20}$ мм³.

ТАБЛИЦА 2.4. **Значения флуктуационного объема предельно одноосно-ориентированных линейных полимеров (полиэтилен и полиамид)**

Полимер	$v_A\cdot10^{20}$, мм³	По данным
Полиэтилен (межмолекулярное расстояние $\lambda_0=4{,}4\cdot10^{-7}$ мм)	1,4—1,6	[1.5, 2.10—2.13]
	1,3	[2.27]
	1,6	Г. М. Бартенева
	1,5*	
Полиамид (капрон) (межмолекулярное расстояние $\lambda_0=4{,}2\cdot10^{-7}$ мм)	1,7	[2.13]
	1,6	[2.27]
	1,7	Г. М. Бартенева
	1,7*	

* Наиболее вероятное значение.

2.6. Связь между механическими и тепловыми характеристиками твердых тел

Вопрос о причинах корреляции между механическими и тепловыми свойствами твердых тел был рассмотрен Конторовой [2.29] и Бессоновым [2.30]. Деформационные свойства зависят от коэффициента квазиупругой силы $K=(d^2U/dr^2)_{r=r_0}$, где $U=U(r)$ — по-прежнему потенциальная энергия взаимодействия атомов. Коэффициент ангармоничности $g=0{,}5(d^3U/dr^3)_{r=r_0}$ определяет тепловое расширение. Очевидно, что при данном законе взаимодействия $U(r)$ между коэффициентами K и g существует связь. Это значит, что существует корреляция между деформационными и тепловыми свойствами твердых тел. Это тем более справедливо для характеристик прочности, которые связаны с ангармонизмом в твердых телах. Связь между структурным коэффициентом в уравнении долговечности γ и коэффициентом ангармоничности g выяснена в работе Журкова и Петрова [2.31]. Приближенно квазиупругая сила f может быть представлена в виде

$$f(x)=-Kx+gx^2$$

Приняв для вероятности флуктуации распределение Гаусса

$$W(x)=\alpha\exp\left[-\frac{(\Delta x)^2}{2(\Delta\alpha)^2}\right]$$

где α — нормировочный коэффициент, авторы считают, что $W(x)=\tau_0/\tau_*$, где τ_* — время ожидания флуктуации x. Критическое удлинение $x_к$ отвечает условию $W(x_к)=1$. Из этого соотношения при замене $\langle(\Delta\alpha)^2\rangle=kT/K$ и учете зависимости $f=f_m-g\langle(\Delta x)^2\rangle$, где f_m — теоретическая прочность связи, авторы получают:

$$f=f_m-\frac{2g}{K}kT\ln(\tau_*/\tau_0)$$

Из уравнения (2.1) для времени ожидания разрыва химической связи в полимерной цепи следует:

$$f=U_0/\lambda_m-(kT/\lambda_m)\ln(\tau_*/\tau_0)$$

Из сравнения двух уравнений находим:

$$U_0=f_m\lambda_m;\qquad \lambda_m=K/2g \qquad (2.1)1$$

Переходя к полимеру, учитываем, что λ_m — разрывное удлинение, на одну растягиваемую связь приходится площадь поперечного сечения $s\approx\lambda_0^2$, а напряжение растяжения равно $\sigma\approx f/s$. Поэтому получим:

$$U_0=\sigma_m\lambda_0^2\lambda_m;\qquad v_A=\lambda_0^2\lambda_m$$

где v_A — флуктуационный объем.

Отсюда

$$U_0=\sigma_m v_A;\qquad \gamma=v_A=K\lambda_0^2/2g \qquad (2.12)$$

Таким образом, параметр γ для однородно напряженного полимера с равномерно нагруженными цепями связан с коэффициентом ангармоничности. Чем сильнее выражен ангармонизм, тем меньше флуктуационный объем. Чем меньше силовой коэффициент (жесткость связи), тем меньше флуктуационный объем, а следовательно, меньше и коэффициент γ в формуле Журкова.

Разрыв связи при флуктуационном удлинении можно моделировать локальным тепловым расширением, которое также связано с ангармонизмом. Развивая эту идею, Журков [2.32] выразил основные постоянные в уравнении долговечности твердых тел U_0 и γ через коэффициент теплового линейного расширения α_L, атомную теплоемкость c_V, модуль упругости E и коэффициент перенапряженности связей $\varkappa$:

$$U_0=\varepsilon_к(c_V/\alpha_L);\ \gamma=(c_V/\alpha_L E) \qquad (2.13)$$

Из этих формул следует, что чем меньше коэффициент теплового линейного расширения α_L, тем больше U_0 и γ. В поверхностных слоях твердых тел, где имеется более рыхлая структура, наблюдается бóльшее значение α_L. Этим может быть объяснен тот факт, что во многих случаях прочность на поверхности твердого тела меньше, чем в объеме.

В этой главе показано, что разрушение полимеров происходит в основном по термофлуктуационному механизму, который определяется ангармонизмом колебаний атомов. Разрыв полимерной цепи, с которого начинается разрушение твердого полимера, можно моделировать на цепочке атомов, связанных ковалентными связями, для которой применимы методы физики твердого тела, и тепловое движение может быть описано путем введения понятия о фононах. В гармоничном приближении («вырожденное» состояние вблизи абсолютного нуля) фононы не взаимодействуют. При температурах $T>0$ К учет ангармонизма приводит к взаимодействию фононов и их затуханию. Наряду с другими методами для описания разрыва цепочки атомов применяется и метод молекулярной динамики полимерной цепи.

Ангармонизм может быть разделен на силовой, когда к ангармонизму приводят большие внешние силы, и температурный, когда к ангармонизму приводят большие тепловые колебания. Силовой ангармонизм влияет на постоянную γ, а температурный — на предэкспоненту в уравнении долговечности Журкова. Уравнение долговечности (2.3) для полимеров в высокопрочном состоянии (без микротрещин) может быть записано в более общем виде:

$$\tau=A\exp[(U_0-\gamma\sigma)kT] \qquad (2.14)$$

где под U_0 понимается энергия активации при $\sigma \longrightarrow 0$ и $T \longrightarrow 0$; $A = C \exp(-q/k)$ (в зависимости от условий опыта A изменяется в широких пределах — от 10^{-14} до 10^{-6} с; q — коэффициент, учитывающий температурный ангармонизм); $\gamma = v_A \varkappa$ (где $\varkappa$ — коэффициент перенапряженности связей).

Различные теории приводят к сходным результатам при определении численных значений разрывного удлинения химической связи λ_m (см. табл. 2.3), флуктуационного объема v_A (см. табл. 2.4) и энергии активации U_0 (см. табл. 2.1).

Результаты этой главы в основном относятся к однородной атомной цепочке, которая является аналогом полимерной цепи, а также к ориентированному полимеру с равномерным распределением нагрузки по цепям $\varkappa = 1$. Цепи же, находящиеся в реальном полимере, не нагружены равномерно по различным причинам. К ним относятся: микронеоднородность структуры полимера и слабые места структуры, наличие дефектов в структуре полимерных цепей, различная ориентация цепей по отношению к направлению силы. Но основная причина заключается в существовании перенапряжений в микрообластях в вершине микротрещин. Коэффициент $\varkappa$ перенапряжений в этих областях достигает больших значений.

В следующей главе будут рассмотрены высокопрочные твердые тела и полимеры с реальной неоднородной структурой, но без микротрещин. Прочность таких структур σ_n существенно ниже, чем теоретическая прочность σ_m, но значительно выше прочности материалов с микротрещинами.

3 ВЫСОКОПРОЧНОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРЕДЕЛЬНАЯ ПРОЧНОСТЬ

Сверхпрочными можно назвать материалы, имеющие хорошо организованную бездефектную структуру и обладающие прочностью, сравнимой с теоретической. Такие материалы в промышленных масштабах еще не производятся, но встречаются в лабораторной практике в виде отдельных образцов. Высокопрочными являются материалы, не имеющие начальных микротрещин. Их прочность составляет от 1 до 3 ГПа, что на порядок ниже теоретической прочности, но на порядок выше прочности обычных технических материалов с микротрещинами. Так как образования микротрещин легче избежать в малых образцах (масштабный эффект прочности), высокопрочное состояние обычно реализуется на стеклянных и полимерных волокнах, тонких пластинках и т. д. Прочность большинства технических и строительных материалов, содержащих внутренние микроповреждения (микротрещины), значительно ниже.

Причин того, что в отсутствие внутренних повреждений (микротрещин) полимеры не достигают теоретической прочности, может быть несколько. Во-первых, полимерные цепи вследствие неидеальности их структуры (включений других атомов, нарушения локальной структуры цепи при полимеризации, включений звеньев различной регулярности, процессов окисления С—С-связей и т. д.) содержат наряду с основными, прочными, слабые связи. Поэтому полимер имеет слабые места (дефекты), даже если он обладает идеальной структурой в расположении цепей и все цепи нагружены равномерно. Во-вторых, прочность снижается из-за неравномерной нагрузки по цепям вследствие существования коротких и длинных цепей и различной их ориентации. В-третьих, снижение прочности связано с тепловым движением и термофлуктуационным механизмом разрыва. Чем выше температура, тем больше давление фононного «газа» и тем вероятней флуктуационный разрыв. В-четвертых, прочность снижается из-за того, что реальные материалы имеют более или менее выраженную микронеоднородность структуры (чередование слабых и прочных мест). Прочность материала определяется слабыми местами структуры.

Для высокопрочных полимеров, не содержащих внутренних повреждений (микротрещин), можно ввести определенные градации (или уровни прочности) в зависимости от того, какие из

перечисленных причин снижают их прочность. Самыми высокопрочными являются полимеры, состоящие из структурно-однородных равномерно нагруженных полимерных цепей. Прочность таких полимеров при 0 К есть теоретическая прочность σ_m. Следующие уровни прочности материалов без трещин характеризуются предельной или предельно достижимой прочностью σ_n, меньшей теоретической.

3.1. Прочность реальных полимерных цепей

Как следует из табл. 2.1, энергия диссоциации изолированной химической связи E_D очень высока. По формуле (2.6) по ее значению может быть рассчитана теоретическая прочность полимера с идеальными цепями. Энергии разрыва реальных полимерных цепей оцениваются либо по энергии активации разрушения U_0, определенной из опытов по долговечности, либо по энергии термодеструкции полимеров U_D (по данным Журкова и Абасова [3.1, 3.2], эти величины для многих материалов близки друг к другу). Из данных по долговечности полимеров и работ по исследованию термодеструкции полимеров [3.3, 3.4] следует, что U_0 и U_D обычно составляют $1/3$ до $2/3$ E_D.

Предельная прочность полимера с равномерно нагруженными цепями при 0 К равна

$$\sigma_n^{(0)} = U_0/v_A \qquad (3.1)$$

где v_A — флуктуационный объем (см. табл. 2.4). Для предельно ориентированных капрона и полиэтилена значение σ_n составляет 18,5 ГПа и 12,0 ГПа, а для тех же полимеров в неориентированном состоянии — 6,2 и 4,0 ГПа. Эти данные соответствуют прочности полимерных цепей капрона и полиэтилена при абсолютном нуле. Предельная прочность уменьшается с увеличением температуры по формуле (2.4).

3.2. Расчет предельной прочности полимеров с учетом влияния неравномерности распределения полимерных цепей по длинам и нагрузкам

Основными надмолекулярными структурами в полимерных волокнах являются микрофибриллы, ориентированные, как и полимерные цепи, вдоль оси волокна. Микрофибриллы состоят из чередующихся кристаллических и аморфных областей. Последние являются слабыми участками структуры, главным образом из-за неравномерного распределения цепей по длинам, а следовательно, и по нагрузкам. Наиболее короткие цепи перенапряжены, и с них начинается разрушение ориентированного полимера. Теории прочности и долговечности полимерных волокон с учетом их реальной структуры предложены в ряде работ [3.5, 3.6].

Для предельно ориентированных полимеров с равномерно нагруженными цепями $\gamma = v_A$, и, согласно уравнению долговечности (2.14), разрывное напряжение (предельная прочность) равно:

$$\sigma_n = \frac{U_0}{v_A} - \frac{2,3kT}{v_A} \lg \frac{\tau}{A} \qquad (3.2)$$

Для капрона $U_0 = 188$ кДж/моль и $v_A = 1,7 \cdot 10^{-20}$ мм³.

При переходе к реальному капроновому волокну вследствие наличия перенапряженных цепей, с которых начинается разрушение, $\gamma \neq v_A$, и уравнение удобно записать в форме:

$$\sigma_n = \sigma_n^{(0)} - \frac{2,3kT}{\gamma} \lg \frac{\tau}{A} \qquad (3.3)$$

Здесь $\sigma_n^{(0)}$ — предельная прочность волокна при 0 К, равная

$$\sigma_n^{(0)} = U_0/\gamma; \qquad \gamma = v_A \varkappa_0 \qquad (3.4)$$

где $\varkappa_0$ — коэффициент перенапряжения полимерных цепей в аморфных участках микрофибрилл.

Если в волокне имеются микротрещины, то $\gamma = v_A \varkappa = v_A \varkappa_0 \beta$, и тогда в формуле (3.3) вместо σ_n надо записать $\sigma_р$ (разрывное напряжение), а вместо $\sigma_n^{(0)}$ — критическое напряжение $\sigma_к$:

$$\sigma_р = \sigma_к - \frac{2,3kT}{\gamma} \lg \frac{\tau}{A} \qquad (3.3а)$$

где $\sigma_к = U_0/\gamma$.

Метод расчета σ_n для полимеров, основывающийся на уравнении (3.3), исходя из известных констант долговечности, был предложен Перепелкиным [1.5, 3.13, 3.14].

По данным [3.5], для согласия теории с экспериментом необходимо предположить, что концентрация цепей, принимающих на себя нагрузку в аморфных областях микрофибрилл, составляет примерно десятую долю их концентрации в кристаллических областях. Это значит, что $\varkappa_0 = 10$. Более точные расчеты для капронового волокна дали наиболее вероятное значение $\gamma_{теор}$ по данным Чевычелова [3.5] — $10,6 \cdot 10^{-20}$ мм³ (что соответствует $\varkappa_0 = \gamma/v_A = 6,2$), а по данным Зайцева [3.6] — $5 \cdot 10^{-20}$ мм³ (что соответствует $\varkappa_0 = 3,0$).

В табл. 3.1 приведены значения теоретической σ_m и предельной σ_n прочности ориентированного капрона (волокна), рассчитанные при $U_0 = 188$ кДж/моль, $A = 10^{-12}$ с. Кроме того, приведены значения $\sigma_р$, рассчитанные для ориентированного капрона (волокна) и неориентированного капрона по экспериментальным значениям γ. При всех расчетах принималось $\tau = 1$ с, что соответствует испытанию на разрывной машине при стандартной скорости нагружения.

Проанализируем эти данные. Первыми приведены значения теоретической (для идеальных цепей) и предельной (для реальных цепей) прочности, рассчитанные для предельно ориентированного материала, в котором все цепи вытянуты вдоль оси волокна и нагружены одинаково. Эти значения существенно превышают опытные данные о прочности. Далее даны значения предельной прочности, вычисленные с использованием теоретических значений γ, рассчитанных с учетом неравномерности нагружения цепей в аморфных участках волокна. Однако и эти значения оказываются выше экспериментальных, так как относятся к капроновым волокнам без субмикротрещин. В действительности в капроновых волокнах в силу различных причин возникают начальные микротрещины, снижающие прочность. Это видно из более высокого экспериментально определенного значения $\gamma=20{,}6\cdot10^{-20}$ мм^3 для капроновых волокон [2.7], соответствующего значения прочности $\sigma_р=1{,}0$ ГПа (при 293 К) и коэффициента перенапряжения $\varkappa=12$. Коэффициент $\varkappa$ состоит из двух множителей:

$$\varkappa=\varkappa_0\beta \qquad (3.5)$$

(при $\varkappa_0=3$ коэффициент концентрации напряжения в вершинах микротрещин $\beta=4$). Поэтому следует учитывать перегрузку цепей как за счет неравномерного нагружения, так и за счет об-

ТАБЛИЦА 3.1. **Теоретическая, предельная и экспериментальная прочность капрона**

Условия нагружения полимерных цепей	Прочность при растяжении, ГПа		Коэффициент перенапряжения $\varkappa$
	0 К	293 К	
Равномерно нагруженные цепи предельно ориентированного полимера, $\gamma=v_A=1{,}7\times10^{-20}$ мм^3			
σ_m ($E_D=304$ кДж/моль)	30,0	23,5	1
σ_n [по формуле (3.2)]	18,5	12,0	1
Неравномерно нагруженные цепи в аморфных участках волокна [по формуле (3.3)]			
σ_n ($\gamma_{теор}=5\cdot10^{-20}$ мм^3 [3.6])	6,26	4,0	3,0
σ_n ($\gamma_{теор}=10{,}6\cdot10^{-20}$ мм^3 [3.5])	2,96	1,9	6,2
Неравномерно нагруженные цепи в вершинах микротрещин [по формуле (3.3а)]			
$\sigma_р$ (ориентированный капрон; $\gamma=20{,}6\times10^{-20}$ мм^3 [2.7])	1,54	1,00	12*
$\sigma_р$ (неориентированный капрон; $\gamma=129\cdot10^{-20}$ мм^3 [2.7])	0,25	0,16	25**

* Частично за счет микротрещин.
** В основном за счет микротрещин.

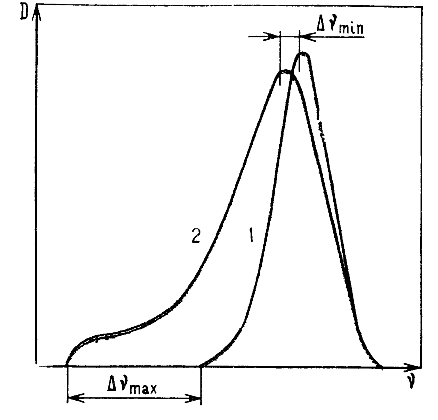


Рис. 3.1. Зависимость оптической плотности D от частоты ν в области одной из полос поглощения ИК-спектра:
1 — исходный образец полимера;
2 — нагруженный (растянутый) образец.

ластей перенапряжения в вершинах микротрещин. Методами механики разрушения рассчитываются коэффициенты концентрации напряжения β, а методом инфракрасных спектров (ИКС) определяется коэффициентом перенапряжения $\varkappa$. При сравнении результатов, полученных двумя методами, необходимо учитывать сказанное.

Суть метода ИКС для определения коэффициентов перенапряжения состоит в следующем [3.7—3.12]. Для определения напряжений на межатомных связях используется эффект смещения собственных частот валентных колебаний под действием нагрузки (рис. 3.1). Почти все опыты проводились на кристаллических полимерах (волокнах, пленках). Наименее перегруженные цепи находятся в кристаллических областях полимеров и считается, что нагрузка в кристаллах примерно равна внешней (т. е. коэффициент перенапряжения $\varkappa=1$). Отсюда следует, что смещение максимума полосы поглощения $\Delta\nu_{min}$ пропорционально приложенному к образцу напряжению растяжения. Смещение края полосы поглощения $\Delta\nu_{max}$ соответствует самым перегруженным цепям, которые в отсутствие микротрещин находятся в аморфных областях кристаллического полимера, а при наличии микротрещин — в областях концентрации напряжений в их вершинах. Так как $\varkappa_0$ зависит от структуры полимера, а β — от длины начальных микротрещин, то результаты различных авторов практически не сопоставимы.

Коэффициент перенапряжения по данным ИКС (рис. 3.1) равен

$$\varkappa=\Delta\nu_{max}/\Delta\nu_{min} \qquad (3.6)$$

и соответствует самым перегруженным цепям, обычно находящимся в вершинах микротрещин и определяющим процесс разрушения полимера.

Для бутадиен-нитрильных сополимеров СКН-26 и СКН-40 [3.12] в стеклообразном состоянии (—130 °С) $\varkappa=10$. Для волокон и пленок в других работах приводятся значения $\varkappa$ от 15 до

75, но неясно, к каким структурным состояниям образцов, включая и распределение микротрещин по размерам, относятся данные. Теоретические данные в табл. 3.1 приведены для капронового волокна с $\sigma_p=1{,}00$ ГПа и $\varkappa=12$. Данные расчета для неориентированного капрона ($\varkappa=25$) свидетельствуют о том, что между теорией и данными ИКС имеется согласие. Как следует из метода ИКС, перегрузка цепей $\varkappa_0$ оценивается по сравнению с цепями в кристаллических участках, в которых $\varkappa=1$ и $\sigma_n=12{,}0$ ГПа. Так как $\varkappa_0$ зависит от структуры, а β — от длины микротрещин, то $\varkappa$ является характеристикой не только структуры, но и дефектов. Для неориентированного капрона флуктуационный объем $v_A=5{,}1\cdot10^{-20}$ мм^3 (в 3 раза больше, чем для волокна). Отсюда $\varkappa=\gamma/v_A=25{,}5$. С другой стороны, предельная прочность капрона в неориентированном состоянии σ_n должна быть в 3 раза меньше, чем в ориентированном*, и равна 4 ГПа. Из табл. 3.1 следует, что при использовании экспериментальных данных $\sigma_p=0{,}16$ ГПа (при 293 К). Следовательно, $\varkappa=\sigma_n/\sigma_p=25{,}0$. Итак, оба расчета дают для $\varkappa$ совпадающие результаты. Обращает на себя внимание, что значение $\sigma_n=4{,}0$ ГПа совпадает со значением предельной прочности (см. табл. 3.1) по теории Зайцева [3.6]. Это значит, что прочность аморфных областей волокна равна прочности неориентированного полимера.

3.3. Высокопрочное состояние

Прочность полимера в высокопрочном состоянии определяется прочностью бездефектных структурных элементов твердого тела. Для капронового волокна (см. табл. 3.1) высокопрочное состояние характеризуется при 0 К значением $\sigma_n^{(0)}=3\div6$ ГПа, а при 300 К — значением $\sigma_n=2\div4$ ГПа, что превышает обычно наблюдаемую прочность капроновых волокон в несколько раз. Специально приготовленные образцы в кристаллическом ориентированном состоянии (игольчатые кристаллы полиоксиметилена [3.15]) достигают при 300 К прочности 3,6 ГПа при толщине «иголки» 2,4 мкм, но уже при толщине 12 мкм прочность снижается до 0,36 ГПа — обычного значения прочности промышленных полимерных волокон.

Особо высокая прочность достигнута для волокон из гетероциклических полимеров с сильным межмолекулярным взаимодействием, например полиимидов [3.16—3.21]. Такие волокна с прочностью (при 293 К) 2 ГПа и выше называют суперволокнами [1.5]. Микрофибриллы суперволокон также состоят из чередующихся кристаллических и аморфных областей, но полимерные цепи в кристаллитах в отличие от случая обычных гибкоцепных кристаллических полимеров (полиэтилен, капрон) укладываются параллельно оси волокна без складывания. Такой вид надмолекулярной структуры напоминает пачечную структуру по Каргину, Слонимскому и Китайгородскому. Если для суперволокон принять $\varkappa_0=3$ (как и для капрона, см. табл. 3.1), то полученное для суперволокна вниивлон значение $\varkappa_0\beta=2{,}8$ свидетельствует о том, что в нем субмикротрещины не возникают ($\beta\approx1$) и его структура более совершенна, чем структура другого суперволокна — вниивсана с $\varkappa_0\beta=7{,}9$, имеющего, по-видимому, начальные микротрещины с $\beta=2{,}6$ [этому отвечает длина микротрещин, рассчитанная по формуле механики разрушения (см. гл. 4), равная 12,5 нм, и совпадающие с поперечным размером микрофибриллы]. По-видимому, в случае вниивсана в процессе формирования аморфных участков при вытяжке полимера в некоторых из них происходит разрыв перенапряженных цепей с образованием субмикротрещин. Поэтому прочность суперволокна вниивсан не превышает прочности вниивлона, несмотря на то что предельная прочность первого больше.

Большинство кристаллических ориентированных полиимидов имеет разрывную деформацию $\varepsilon_p=1\div3\%$, т. е. разрушение происходит в упругой области деформаций (хрупкое разрушение). Аморфные ориентированные полиимиды имеют ε_p на порядок больше (40—50%), т. е. разрушаются нехрупко. Практически идеально хрупкое разрушение наблюдается у бездефектных стеклянных волокон [1.3] с прочностью 3,0—3,5 ГПа и у химически травленных массивных силикатных стекол с прочностью 2—3 ГПа. Эти результаты получены при испытаниях в атмосферных условиях, когда происходит снижение прочности из-за наличия влаги (прочность листового стекла в вакууме выше, чем в атмосфере). Для полимеров обычно атмосферная влага слабо влияет на прочность, поэтому для сравнения прочности обоих материалов данные для неорганических стекол и волокон следует брать при испытании в вакууме. Бездефектные (не имеющие микротрещин) стеклянные волокна разрушаются взрывоподобно, образуя мелкие осколки (стеклянную пыль). Их прочность характеризуется предельно малым коэффициентом разброса данных для серии образцов (1—2%) и практической независимостью от масштабного фактора (длины и диаметра). В вакууме прочность бездефектных стеклянных волокон превышает 4,0 ГПа, а прочность травленого листового стекла после удаления поверхностных микротрещин равна 4,85 ГПа (при 293 К). Можно считать, что наиболее вероятное значение прочности структуры стекла близко к 5 ГПа (в вакууме при 293 К).

Для кварцевого стекловолокна расстояние между цепочками —Si—O—Si— равно $\lambda_0=0{,}45$ нм, $\lambda_m=0{,}164$ нм и $v_A=3{,}3\cdot10^{-20}$ мм^3. В работе Проктора с сотрудниками [3.22] приведены данные о временной зависимости прочности кварцевого стекловолокна в вакууме при 77 и 298 К. Согласно данным Котрелла [2.8], энергия связи Si—O равна $E_D=451$ кДж/моль, а из

* *Иногда это трехкратное отношение наблюдается и для полимеров в низкопрочном состоянии. По Каргину и Соголовой, полиамидная пленка имеет прочность в неориентированном состоянии 100 МПа, а в одноосном предельно ориентированном — 300 МПа.*

данных Проктора следует, что $U_0=284$ кДж/моль. Из этих данных можно рассчитать теоретическую прочность $\sigma_m=E_D/v_A=23$ ГПа (что близко к значению $\sigma_m=25$ ГПа по Нараи — Сабо, приведенному в гл. 1) и предельную прочность, отвечающую $\tau_0=1$ с и $A=10^{-13}$ с. При 0 К $\sigma_n^{(0)}=U_0/v_A=14{,}5$ ГПа. При 77 К $\sigma_n=13{,}5$ ГПа и совпадает с экспериментальным значением; при 298 К $\sigma_n=10{,}85$ ГПа (экспериментальное значение 9 ГПа). Экспериментальные значения $\gamma=4\cdot10^{-20}$ мм^3 и $\varkappa=1{,}2$ свидетельствуют о том, что Проктор имел дело с практически бездефектными стекловолокнами (кварцевым стеклом в высокопрочном состоянии). Высокая прочность кварцевого стекла была достигнута и на более массивных образцах — стеклянных палочках диаметром 0,1—0,15 мм (волокна имели диаметр 20—30 мкм). По данным [3.23], при 293 К средняя прочность серии образцов составила 6 ГПа, а максимальные значения достигали 9 ГПа, т. е. значений, характерных для кварцевых стекловолокон.

3.4. Хрупкое состояние

При определенных условиях кривые деформации высокопрочных материалов имеют максимум, отвечающий пределу текучести $\sigma_т$ (рис. 3.2). Значения $\sigma_т$ при растяжении, сжатии и сдвиге различны и зависят, кроме того, от скорости деформации и температуры. У полимеров в стеклообразном и кристаллическом состоянии максимум на кривой деформации соответствует пределу вынужденной высокоэластической деформации [3.24, 3.25] $\sigma_в$. При низких температурах или больших скоростях нагружения образцы полимера рвутся в точке *A*, не доходя до предела текучести $\sigma_т$ или $\sigma_в$ (кривая *1*). Но с повышением температуры или уменьшением скорости деформации (кривая *2*) значения $\sigma_т$ или $\sigma_в$ могут стать меньше значения хрупкой прочности и образец при деформировании потеряет деформационную устойчивость (образуется «шейка» и образец будет вытягиваться, пока не оборвется при достижении $\sigma_р$).

Температура перехода от хрупкого к пластическому разрыву названа температурой хрупкости $T_{хр}$ (схема Иоффе). Согласно Александрову [3.26], хрупкость проявляется в тех случаях, когда нарастание напряжений в твердом теле под действием деформирующих сил не сопровождается течением, пластической деформацией или каким-либо другим процессом молекулярной перегруппировки, приводящим к релаксации этих напряжений. Разрыв, происходящий в абсолютно упругом твердом теле, является идеально хрупким. Практически же хрупкий разрыв наблюдается тогда, когда процессы релаксации играют малую роль. В этом смысле в дальнейшем и будет пониматься хрупкое состояние материала.

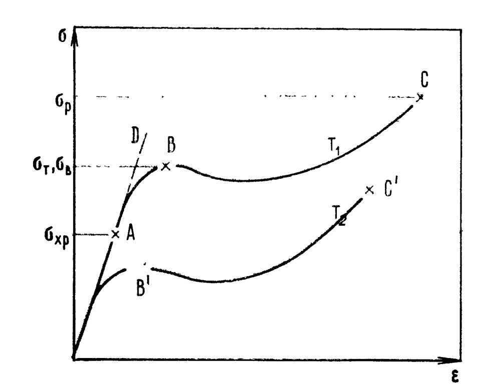


Рис. 3.2. Зависимость напряжения от деформации при заданной температуре и скорости нагружения; $T_2>T_1$.

Схема Иоффе с уточнениями может быть применена к высокопрочному состоянию. При нагружении образца происходит конкуренция двух процессов: течения (высокоэластической деформации) и зарождения микротрещин. При достаточно низких температурах процессы пластической и высокоэластической деформации исключены вследствие очень высокого значения $\sigma_т$ или $\sigma_в$. Возможен только термофлуктуационный процесс зарождения и распространения микротрещин. При увеличении температуры успевает произойти релаксация напряжений в слабых местах структуры, приводящая к микропластической деформации, которая может инициировать образование зародышевых микротрещин. Так как перенапряжения, связанные с микротрещинами, значительны, то процесс роста микротрещин опережает процесс развития деформации, и образец разрывается квазихрупко. Именно температуру перехода от хрупкого к квазихрупкому разрушению и следует назвать температурой хрупкости. При дальнейшем повышении температуры плактические или высокоэластические процессы успевают развиться во всем объеме образца. При некоторой температуре наступает потеря деформационной устойчивости. Назовем эту температуру температурой квазихрупкости $T_{кхр}$.

Квазихрупкое состояние наблюдается в интервале между $T_{хр}$ и $T_{кхр}$ и характеризуется релаксацией напряжения в перенапряженных местах структуры. Рассмотрим в этом интервале образец, растянутый до заданной деформации $\varepsilon=\text{const}$. Чем выше температура, тем быстрее идет процесс релаксации. При относительно высоких температурах релаксация локальных напряжений происходит быстро по сравнению с временем наблюдения. В результате устанавливается стабильное состояние с меньшим коэффициентом перенапряжения $\varkappa$ (рис. 3.3).

Для полимеров в низкопрочном состоянии (при наличии микротрещин) общая картина разрушения та же, но из-за существования микрообластей перенапряжений в вершинах микротрещин хрупкая прочность меньше в β раз (β — коэффициент концентрации напряжений). При низких температурах (рис. 3.4) в микрообластях перенапряжений пластическая деформация не

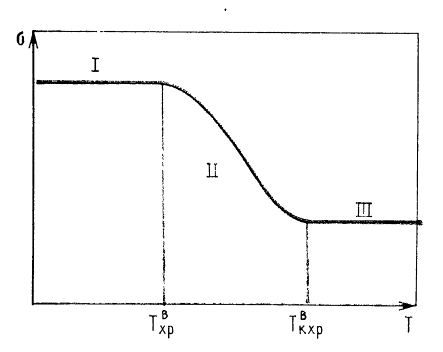


Рис. 3.3. Схема релаксации локальных напряжений в высокопрочном материале (индекс «в») в зависимости от температуры:

I — область хрупкого состояния;
II — область квазихрупкого состояния;
III — область пластического (или вынужденного высокоэластического) состояния.

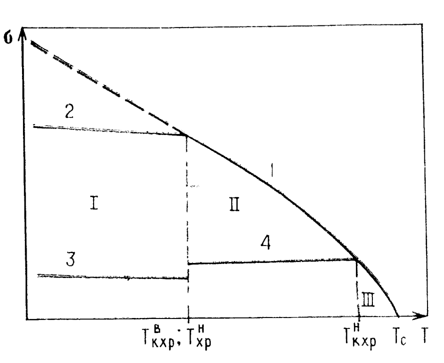


Рис. 3.4. Схема прочностных состояний органических и неорганических стекол ниже температуры стеклования:

1 — предел вынужденной высокоэластичности (пластичности) $\sigma_в$;
2 — хрупкая прочность в высокопрочном состоянии $\sigma^{в}_{хр}$; *3* — хрупкая прочность в низкопрочном состоянии (микротрещины) $\sigma^{н}_{хр}$; *4* — квазихрупкая прочность $\sigma^{н}_{кхр}$ (коэффициент концентрации напряжения $\beta_{кхр} < \beta_{хр}$, где $\beta_{хр} = \sigma^{в}_{хр}/\sigma^{н}_{хр}$);
I — хрупкое, *II* — квазихрупкое, *III* — пластическое состояние низкопрочного материала.

развивается, и происходит хрупкое разрушение. При переходе через температуру хрупкости $T_{хр}$ в микрообластях происходит пластическая деформация, но в целом образец сохраняет упругость. И, наконец, при переходе через температуру $T_{кхр}$ весь образец начинает пластически деформироваться и теряет устойчивость. Из схемы, приведенной на рис. 3.4, следуют выводы: 1) температура хрупкости полимера в низкопрочном состоянии практически совпадает с температурой квазихрупкости полимера в высокопрочном состоянии; 2) температура квазихрупкости в низкопрочном состоянии выше температуры квазихрупкости в высокопрочном состоянии; 3) хрупкая прочность тем ниже и температура квазихрупкости тем выше, чем больше размеры микротрещин. Отсюда следует, что температура квазихрупкости в высокопрочном состоянии ниже, чем в низкопрочном.

3.5. Природа квазихрупкого разрушения полимеров

Из предыдущих разделов следует, что для полимеров в высокопрочном состоянии можно выделить температурные области хрупкого, квазихрупкого и пластического разрыва полимера. В области хрупкого разрыва силы межмолекулярного взаимодействия не вносят существенного вклада в процесс разрушения и основным фактором разрушения поэтому является термофлуктуационный разрыв химических связей. В области квазихрупкого разрыва заметную роль играют релаксационные процессы, определяющиеся межмолекулярными взаимодействиями. В связи с этим представляет особый интерес рассмотреть концепцию Шишкина с сотр. [3.27—3.31], которая по идеям близка к концепции Марша, Демишева и Сандитова для неорганических стекол [1.3] и на наш взгляд может быть применена к высокопрочному состоянию полимеров.

Как показал Шишкин с сотр. [3.27], высокоориентированные волокна из полиимидов ($d = 12$ мкм, $\sigma_р = 3{,}5$ ГПа) при разгрузке концов волокна после разрыва обнаруживают пластические сдвиги частей волокна по плоскостям наибольших касательных напряжений (угол 45°). Это подтверждает идею авторов о роли сил межмолекулярного взаимодействия в разрушении полимеров. Вероятно, исследуемые волокна находились в области квазихрупкого разрыва, в которой возможны микропластические деформации. Бездефектные стеклянные волокна ($\sigma_р = 3{,}0 \div 3{,}5$ ГПа), находясь при 293 К в хрупком состоянии, дробятся при разрыве на малые осколки. Таким образом, при одинаковой прочности полиимидные и стеклянные волокна ведут себя по-разному. По-видимому, основная причина этого лежит в структурных различиях. Стеклянные (силикатные) волокна имеют густую сетку кремнекислородных связей, а ионные взаимодействия между —Si—O—Si— цепочками сетки характеризуются энергией того же порядка, что и ионно-ковалентные Si—O-связи. Поэтому во всех состояниях (хрупком, квазихрупком и пластическом) деформационные и прочностные свойства определяются разрывом химических связей. Для линейных полимеров дело обстоит иначе, так как силы межмолекулярного взаимодействия на один — два порядка слабее химических связей в полимерных цепях. Поэтому в полимерах при определенных условиях механизм разрушения связан в основном с преодолением межмолекулярных сил, а не с разрывом химических связей.

Таким образом, если Журков с сотр. [3.1, 3.2] считает, что кинетика разрушения твердых полимеров в основном определяется разрывом химических связей, то Шишкин [3.30] полагает ответственными за кинетику разрушения и прочность полимеров межмолекулярные силы. Для высокопрочного состояния полимеров это физически обоснованно, так как высокие значения прочности могут превышать значения пределов пластичности этих материалов, как это имеет место в неорганических стеклах в квазихрупком и тем более в пластическом состоянии. Отличие заключается лишь в том, что в неорганических стеклах ответственными за прочность и пластичность являются одни и те же химические связи (в силикатных стеклах вязкое течение является химическим течением материала), а в линейных полимерах ответственными за пластичность (вынужденную высокоэластичность) являются силы межмолекулярного взаимодействия, а за прочность могут быть ответственными (могут яв-

ляться ведущими в процессах разрыва) и межатомные, и межмолекулярные силы.

Концепция Шишкина [3.30] основана на связи кинетической природы прочности полимеров с кинетическими свойствами жидкостей. Как и Гуль [2.3], автор исходит из предположения, что прочность полимеров определяется межмолекулярными силами. Важнейшей характеристикой материала является время релаксации $\tau_р$, ответственное за молекулярные перегруппировки в расплавах полимеров и кинетику высокоэластической деформации, определяемые, очевидно, сегментальной подвижностью полимерных цепей. Известно, что

$$\tau_р = \tau_0 \exp(U/kT)$$

где $\tau_0 \approx 10^{-12}$ с — период собственных колебаний сегментов, а энергия активации U зависит от внешних условий и межмолекулярных взаимодействий.

Ниже температуры структурного стеклования $T_с$ тепловое движение сегментов заморожено, и вещество является твердым. При температуре $T_с$ в стандартных условиях охлаждения (3 К/мин) в отсутствие внешних сил $\tau_р \approx 10^3$ с. Для сегментов гибкоцепных полимеров более точное значение $\tau_0 = 5 \cdot 10^{-12}$ с, поэтому энергия активации при $T_с$ составляет $U_с \approx 33\ kT_с$. При расчете энергии активации на моль кинетических единиц надо k умножить на число Авогадро $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$, поэтому $U_с \approx 276 T_с$ Дж/(моль·К), что совпадает с формулой автора и Лукьянова $U_с = cT_с$ [3.32].

Так как ниже $T_с$ структура полимерного стекла примерно та же, что и при $T_с$, и не меняется с изменением температуры, то в стеклообразном состоянии $U \approx U_с$. Если приложено одноосное напряжение растяжения σ, то энергия активации сегментальных перегруппировок при $T \leqslant T_с$ равна $U = U_с - \sigma v_A$, где v_A — активационный (флуктуационный) объем. Отсюда при $T < T_с$:

$$\sigma = (U_c - U)/v_A$$

где $U = kT \ln(\tau_р/\tau_0)$. При $\tau_р = \tau_0$ прочность достигает наибольшего значения $\sigma_n^{(0)} = U_с/v_A$. Шишкин отождествляет значение σ, даваемое приведенным уравнением с прочностью полимеров, и считает, что твердый полимер перед разрывом переходит в жидкое состояние, а химические связи в полимерных цепях не играют никакой роли.

Вывод Шишкина верен для полимеров с низкими молекулярными массами, когда предпочтительнее скольжение цепей, а не их разрыв, но вызывает сомнение для полимеров с большим значением M (это обычно промышленные полимеры), а также для пространственных и сшитых полимеров. Опытные данные говорят о том, что ориентация не влияет на энергию активации разрушения полимеров, в том числе и линейных. Предел вынужденной высокоэластичности $\sigma_в$ является характеристикой межмолекулярных сил и также практически не зависит от ориентации.

Согласно концепции Шишкина, и прочность не должна зависеть от степени ориентации. Но известно [3.25], что хрупкая прочность сильно зависит от ориентации, и это понятно: чем больше ориентация, тем бóльшая часть рвущихся цепей находится в направлении оси волокна. Поэтому в высокопрочном состоянии при переходе от неориентированного к предельно ориентированному состоянию хрупкая прочность должна возрастать в три раза. Далее, очевидно, что у ориентированного полимера с молекулярной массой $M \to \infty$ разрушение может происходить только при разрыве цепей. Практически эта ситуация реализуется для промышленных полимеров ($M > 10^5$). Макромолекулы достаточно длинны, чтобы не наблюдалось их скольжение без разрыва цепей. Далее, если прочность полимеров определяется силами межмолекулярного взаимодействия, то расчет теоретической прочности должен производиться по формуле Орована $\sigma_m \approx 0{,}1\ E$, где E — модуль Юнга (см. гл. 1). Модуль упругости твердых полимеров определяется межмолекулярными взаимодействиями. Для капроновых волокон $E = 2{,}5$ ГПа и поэтому $\sigma_m = 0{,}25$ ГПа, что намного ниже реальных значений $\sigma_р$. Поэтому правильный расчет σ_m должен основываться на гипотезе разрыва химических связей.

Теперь перейдем к сравнению с экспериментальными данными. Рассмотрим капрон (см. табл. 3.1), для которого в неориентированном состоянии $\sigma_р = 160$ МПа (293 К). В работе [3.30] в качестве аргумента приводятся наибольшие значения прочности 60—400 МПа для неориентированных полимеров. Капрон попадает в этот интервал. Автор концепции утверждает, что приведенные значения прочности далеки от прочности химических связей. И это верно, но вопрос заключается в том, для какого состояния характерны эти цифры: для высокопрочного или низкопрочного. Нет сомнений, что эти цифры соответствуют низкопрочному состоянию неориентированных полимеров, когда разрушение идет по перенапряженным цепям. Для капрона (см. табл. 3.1) коэффициент перенапряжения $\varkappa = 25$ и, следовательно, разрушение надо характеризовать не $\sigma_р = 160$ МПа, а значением в 25 раз большим, т. е. 4 ГПа. А это значит, что $^1/_3$ рвущихся цепей нагружена так же, как и полное число цепей в предельно ориентированном состоянии (12 ГПа). Но 12 ГПа соответствует прочности химической связи $\sigma_n = 12{,}9$ ГПа в полиамидных цепях, рассчитанной Губановым и Чевычеловым [2.11] (см. U_D в табл. 2.1). Поэтому если принять правильные значения прочности в высокопрочном состоянии, то разрыв полимера следует объяснить разрывом химических связей. Для ориентированного капрона $\sigma_р = 1$ ГПа (293 К) при коэффициенте перенапряжения, определенном из экспериментального значения γ, равном 12. Поэтому перенапряженные цепи, ответственные за процесс разрыва, характеризуются $\sigma_р = 12$ ГПа, что соответствует $\sigma_n = 12$ ГПа — предельной прочности, рассчитанной из энергии разрыва C—N-связи.

Аналогично обстоит дело и с полиимидными волокнами. Например, прочность суперволокна вниивсан $\sigma_p=2$ ГПа при 293 К, а коэффициент перенапряжения $\varkappa=\gamma/v_A=7{,}9$ (за счет микронеоднородной структуры волокна и микротрещин). Поэтому перенапряженным цепям соответствует $\sigma_p=2{,}0\cdot7{,}9=15{,}8$ ГПа, тогда как предельная прочность, рассчитанная из энергии активации разрушения, равна $\sigma_n=14{,}5$ ГПа (при 293 К). Таким образом, данные о прочности ориентированных и неориентированных полимеров в высокопрочном состоянии свидетельствуют о том, что ведущим процессом при хрупком и квазихрупком разрушении линейных полимеров является разрыв химических связей. Силы межмолекулярного взаимодействия начинают играть существенную роль при «пластическом» (вынужденном высокоэластическом) разрыве твердого полимера и особенно при разрушении полимеров в высокоэластическом состоянии.

3.6. Термофлуктуационный механизм разрушения высокопрочных хрупких материалов

При кратковременных воздействиях или при достаточно низких температурах термофлуктуационный механизм практически не реализуется. В этих условиях при хрупком разрушении проявляется фононный атермический механизм. Под действием напряжения, достигающего при нагружении критического значения (σ_n), в наиболее слабом месте образуется субмикротрещина, становящаяся источником неравновесных фононов. Фононы, достигнув соседних слабых участков структуры, характерных для стекол из-за их микронеоднородной структуры, способствуют образованию на них других субмикротрещин, так как из-за малого различия в прочности слабых мест достаточно небольших воздействий, чтобы в сильно напряженном материале произошло их разрушение. Возникшие новые очаги разрушения воздействуют на другие соседние слабые места структуры, причем каждая субмикротрещина способствует образованию нескольких новых. Таким образом, фононный механизм вызывает цепной процесс разрушения, имеющий характер взрывного. При таком атермическом механизме разрушения, характерном для бездефектных стекловолокон при низких температурах, временная зависимость прочности не наблюдается.

При напряжениях меньше критического цепной процесс разрушения не возникает, и реализуется термофлуктуационный механизм, обсуждаемый ниже.

В высокопрочном стекле после флуктуационного разрыва одной связи, например связи Si—O в силикатном стекле, соседние с разорванной связи становятся более напряженными, чем остальные связи в образце, и вероятность их разрыва возраста-

ет. По мере увеличения длины субмикротрещины от начального значения 1 нм до 5—10 нм коэффициент перенапряжения $\varkappa$ быстро возрастает примерно от единицы до значений, характерных для микротрещины в хрупком материале ($\varkappa=25$—50). Напряжение на связях становится больше критического $\sigma_к$. Дальнейший рост субмикротрещины становится катастрофически быстрым. Поэтому долговечность образца определяется в основном временем ожидания термофлуктуационного зарождения первичной субмикротрещины.

Предполагается, что кинетика термофлуктуационного разрушения бездефектных стекол состоит из двух стадий. На первой стадии, которая в основном определяет долговечность образца, происходит зарождение первичной субмикротрещины на одном из относительно слабых участков структуры стекла. На второй стадии происходит рост субмикротрещины. Так как перенапряжение в вершине субмикротрещины быстро достигает критического значения, то в дальнейшем субмикротрещина, а затем и микротрещина растет катастрофически.

Для расчета временно́й зависимости прочности будем исходить из термофлуктуационной теории разрушения, согласно которой скорость роста микротрещины под действием постоянного растягивающего напряжения можно определить из выражения

$$v=\lambda\nu_0\exp\left(-\frac{U_0-v_A\varkappa\sigma}{kT}\right) \qquad (3.7)$$

где λ — элементарный путь, на который продвигается участок фронта микротрещины при каждой флуктуации, приводящей к разрыву химической связи; ν_0 — частота тепловых колебаний атомов; U_0 — энергия активации процесса разрушения при $\sigma=0$; v_A — флуктуационный объем; $\varkappa$ — коэффициент перенапряжения вблизи вершины микротрещины; σ — растягивающее напряжение, приложенное к образцу.

Обозначим время, необходимое для продвижения микротрещины на некоторую малую величину δ, через τ:

$$\tau=\delta/v=[\delta/(\lambda\nu_0)]\exp\frac{U_0-v_A\varkappa\sigma}{kT} \qquad (3.8)$$

Если при однократной флуктуации микротрещина углубляется на расстояние λ, а коэффициент $\varkappa$ остается постоянным, то за s актов разрыва связей зарождающаяся субмикротрещина углубляется в материал на расстояние $\delta=s\lambda$. Учитывая это, получим для времени зарождения субмикротрещины длиной δ:

$$\tau=(s/\nu_0)\exp\frac{U_0-v_A\varkappa\sigma}{kT} \qquad (3.9)$$

Это уравнение может быть принято в качестве уравнения долговечности бездефектного хрупкого материала, если положить $\varkappa=1$ и считать, что долговечность определяется временем, необходимым для появления субмикротрещины длиной δ.

Чтобы уравнение (3.9) применить к высокопрочному стеклу,

не имеющему субмикро- или микротрещин, необходимо учесть температурную зависимость энергии активации, вызванную влиянием теплового давления равновесных фононов. Для этого запишем уравнение (3.9) в виде:

$$\tau = C_1 \exp \frac{U_0 - v_A\sigma^*}{kT} \qquad (3.10)$$

где $\sigma^*=\varkappa\sigma$ — напряжение, действующее на химическую связь в месте зарождения микротрещины (например, на одном из слабых мест микронеоднородной структуры); $C_1=s/\nu_0$ — долговечность образца при критическом значении напряжения $\sigma^*=\sigma^*_к=U_0/v_A$.

Если принять $s\approx10$ и $\gamma_0=3\cdot10^{13}$ $с^{-1}$ (для связей Si—O), то $C_1=3\cdot10^{-13}$ с.

Очевидно, что при достижении $\sigma_к^*$ термофлуктуационный механизм разрыва связи исключается, связь рвется непосредственно под действием напряжения (по атермическому механизму). Критическое напряжение зависит от температуры так же, как и энергия активации U_0 (флуктуационный объем, приходящийся на одну химическую связь, также изменяется с температурой в результате объемного теплового расширения твердого тела, но это изменение мало). По физическому смыслу $\sigma_к^*$ — безфлуктуационная прочность твердого тела, определяемая тепловым давлением фононного газа, при котором происходит разрыв связей, слабо уменьшающаяся с повышением температуры в области относительно низких температур.

Для неорганических стекол эта область низких температур простирается практически до 500 K, так как критическая температура $T_к$, примерно равная температуре сублимации, для стекол составляет несколько тысяч градусов. В связи с этим можно принять, что температурная функция $\sigma_к^*$, а следовательно, и энергии активации U_0, может быть выражена линейной зависимостью (2.10).

Учтя зависимость (2.10), получим окончательно:

$$\tau = A_1 \exp \frac{U_0^{(0)} - v_A\varkappa\sigma}{kT} \qquad (3.11)$$

где

$$A_1 = (s/\nu_0) \exp(-q/k) \approx 10^{-16} \text{ с} \qquad (3.12)$$

Это уравнение долговечности приводит в координатах $\lg\tau$—σ к прямолинейным графикам с наклонами, зависящим от температуры и постоянных v_A и $\varkappa$. Так как для бездефектного материала можно считать $\varkappa\approx1$, то принципиальная форма уравнения долговечности будет следующей:

$$\tau = (s/\nu_0) \exp \frac{U_0 - v_A\sigma}{kT} \qquad (3.13)$$

где энергия активации U_0 выражается уравнением (2.10); s — число порядка 10.

Для анализа экспериментальных данных следует пользоваться уравнением (3.11), считая, что коэффициент $\varkappa$ не точно равен единице. В настоящее время для полимеров нет надежных экспериментальных данных по долговечности в высокопрочном хрупком состоянии. Для сравнения теории с экспериментом лучше всего поэтому взять данные для кварцевого стекловолокна.

В работе Проктора с сотр. [3.22] приводятся данные о временно́й зависимости прочности кварцевого стекловолокна в атмосферных условиях и в вакууме. Экспериментальные зависимости в координатах $\lg\tau$—σ представляют собой практически прямые, что свидетельствует о справедливости уравнения долговечности. Из наклона прямых следует, что $v_A\varkappa=4\cdot10^{-20}$ мм³. С другой стороны, флуктуационный объем v_A можно рассчитать из соотношения

$$v_A \approx \lambda^2\lambda_m \qquad (3.14)$$

где λ — расстояние между соседними рвущимися при флуктуации химическими связями; λ_m — расстояние между минимумом и максимумом потенциальной энергии при растяжении связи в твердом теле.

Величина λ_m может быть рассчитана для кварцевого стекла следующим путем. Если принять приближение Орована (см. гл. 1) для закона изменения квазиупругой силы с увеличением расстояния между атомами, то относительная деформация связи, при которой происходит разрыв последней, рассчитывается по формуле $\varepsilon_m=(\pi/2)(\sigma_m/E)$, где σ_m — теоретическая прочность, а E — модуль Юнга. Для кварцевого стекла теоретическая прочность, рассчитанная (см. гл. 1) Нараи — Сабо и Ладиком, $\sigma_m=25{,}08$ ГПа, а модуль Юнга, измеренный Маллиндером и Проктором, $E=77{,}30$ ГПа. Следовательно, для связи Si—O получим $\varepsilon_m=0{,}51$. Так как длина связи Si—O в ненапряженном состоянии в кварцевом стекле равна 0,162 нм, то соответствующее удлинение связи равно 0,082 нм$=0{,}82\cdot10^{-7}$ мм. Максимум квазиупругой силы соответствует точке перегиба на потенциальной кривой. Точка перегиба находится на расстоянии, приблизительно равном $\lambda_m/2=0{,}82\cdot10^{-7}$ мм. Отсюда $\lambda_m=1{,}64\cdot10^{-7}$ мм.

Если прямые долговечности экстраполировать к $\sigma\to0$, то получим значение $\tau=\tau^{(0)}$. Тогда из уравнения (3.11) можно найти «нулевую» энергию активации:

$$U_0^{(0)} = 2{,}3kT \lg[(\nu_0\tau^{(0)}/s)\exp(q/k)] \qquad (3.15)$$

Для кварцевого волокна в вакууме $\tau^{(0)}=10^{36}$ с при 298 K. Учитывая, что $s\approx10$, $\nu_0=3\cdot10^{13}$ $с^{-1}$, $q\approx10$ Дж/(моль·K) (см. гл. 2), а $\exp(q/k)=3$, получим: $U_0=270$ кДж/моль. При растяжении сетки кварцевого стекла могут последовательно рваться соседние цепочки. Среднее расстояние между ними равно λ — пути, на который продвигается зарождающаяся микротрещина при каждом разрыве связи. Эту величину можно найти по кривой радиального распределения расстояний между атомами в кварцевом стекле, полученной из рентгеновских данных. Сред-

нее расстояние между ближайшими атомами кислорода равно $2,65 \cdot 10^{-7}$ мм, среднее расстояние между следующими за ближайшими атомами кислорода равно $4,5 \cdot 10^{-7}$ мм. Последняя величина есть среднее расстояние между рвущимися кремнекислородными цепочками. Используя формулу (3.14), получаем $v_A = 3,3 \cdot 10^{-20}$ мм^3. Сопоставляя это значение с экспериментально найденным $\gamma = v_A \varkappa = 4 \cdot 10^{-20}$ мм^3, находим, что $\varkappa = 1,2$, тогда как для бездефектного материала в идеальном случае $\varkappa = 1$. Значение $\varkappa > 1$ объясняется тем, что структура кварцевого волокна хотя и не содержит субмикротрещин, однако и в ней имеются более слабые места.

Уравнение долговечности (3.11) справедливо только в определенных границах изменения параметров. Если говорить о напряжении, то оно справедливо внутри интервала σ_0', $\sigma_к'$, где σ_0' — безопасное напряжение, а $\sigma_к'$ — критическое напряжение высокопрочного состояния. Критическое напряжение определяется из уравнения (3.9) при обращении в нуль показателя экспоненты:

$$\sigma_к' = U_0/(v_A \varkappa) \qquad (3.16)$$

где $\varkappa \approx 1$.

Этому напряжению соответствует напряжение $\sigma^*_к$, действующее на химическую связь в месте зарождения субмикротрещины. Под действием этого напряжения химическая связь рвется по безфлуктуационному механизму, когда приложенное внешнее напряжение становится равным $\sigma_к'$. Кроме того, напряжение $\sigma_к^*$ соответствует прочности химической связи в реальном материале при температуре, отличной от абсолютного нуля, и совпадает с предельной прочностью σ_n. Влияние температуры на $\sigma_к^*$ определяется температурной зависимостью энергии активации, приближенно выраженной для полимера в стеклообразном состоянии уравнением (2.10). Таким образом, предельная прочность может быть определена при любой температуре стекла по формуле:

$$\sigma_к^* = \sigma_n = U_0/v_A = U_0^{(0)}/v_A - (q/v_A)\,T \qquad (3.17)$$

где $U_0^{(0)}$ — «нулевая» энергия активации; q — температурный коэффициент энергии активации; v_A — флуктуационный объем.

При абсолютном нуле предельная прочность высокопрочного состояния стекла равна:

$$\sigma_n^{(0)} = U_0^{(0)}/v_A$$

Так как $\sigma_к'$ определяется по известным значениям U_0 и $\gamma = v_A \varkappa$, то значение $\sigma_к^* = \varkappa \sigma_к'$ можно рассчитать, если знать коэффициент $\varkappa$. Другой способ расчета $\sigma_к^*$ основан на формуле (3.17). Для кварцевого стекловолокна с $U_0^{(0)} = 270$ кДж/моль и $v_A = 3,3 \cdot 10^{-20}$ мм^3 получим $\sigma_n^{(0)} = 13,70$ ГПа. При 298 К по формуле (3.3) при $A = A' = 10^{-13}$ с, $\tau = 1$ с, $\gamma = v_A$ получим $\sigma_n = 10,4$ ГПа, т. е. значение, характерное для бездефектного кварцевого стекла (измеренная Проктором прочность $\sigma_р = 9$ ГПа).

Безопасное напряжение высокопрочного состояния σ_0' рассмотрено в одной из работ автора и Разумовской [3.33].

3.7. Деструкция полимерных цепей под напряжением

Как уже отмечалось, процесс разрушения полимера с однородно нагруженными цепями происходит путем случайного термофлуктуационного разрыва (деструкции) цепей в объеме образца, т. е. путем одновременного разрыва многих цепей в объеме. Такой процесс иногда называют термодеструкцией полимера под напряжением. Объемный характер разрушения характерен и для полимеров в высокопрочном состоянии с тем отличием, что процесс термодеструкции под напряжением в основном идет в микрообластях перенапряжений, где на цепи нагрузка несколько выше, чем в среднем по объему. В случае полимерных волокон к таким микрообластям перенапряжений относятся аморфные участки микрофибрилл. В ряде работ [3.34—3.36] в качестве критерия разрушения высокопрочных полимерных волокон, не имеющих начальных микротрещин, принималась некоторая критическая концентрация разорванных цепей, приводящая к образованию большого числа субмикротрещин, вызывающих разрушение.

При термодеструкции цепей происходит накопление радикалов, регистрация которых методом ЭПР дает возможность определять число разорванных химических связей в полимерах [3.34—3.39]. Критическое число разорванных связей для различных ориентированных полимеров равно примерно $N_к = 10^{15}$—10^{16} см$^{-3}$. Исследование числа актов разрыва проводилось также методом ИКС [3.40—3.42]. Подробный обзор состояния вопроса термодеструкции напряженных полимеров имеется в недавно переведенной монографии Г. Кауша [3.4] и в монографии Барамбойма [3.3].

Итак, хотя материалы, имеющие различные виды микротрещин, представляют огромную практическую важность, в последнее время все больше внимания уделяется созданию высокопрочных материалов с предельно возможной прочностью σ_n. Эта прочность может быть достигнута для материала, структуру которого в идеале можно представить настолько однородной, что все полимерные цепи и химические связи в однородно напряженном состоянии нагружены равномерно. И хотя идеального материала с теоретической прочностью практически получить невозможно, к нему можно приблизиться вплотную, создавая материалы по возможности с однородной структурой. Предельная прочность σ_n реальных полимеров имеет несколько

уровней в зависимости от структурных и кинетических причин снижения прочности по отношению к теоретической: неидеальность структуры полимерных цепей, микронеоднородность структуры, слабые места структуры и, наконец, тепловое движение, приводящее к термофлуктуационному разрыву цепей.

Для всех этих случаев в главе рассмотрены физические теории прочности и долговечности полимеров и стекол, методы расчета предельно достижимой прочности полимеров, обсуждена связь термодинамических и тепловых свойств с прочностью с точки зрения проявления ангармонизма в твердых телах. В главе проанализированы различные точки зрения на природу разрушения полимеров и сделан вывод о том, что в твердых полимерах ведущим процессом разрушения является разрыв химических связей, а не преодоление межмолекулярных взаимодействий. Рассмотрен термофлуктуационный и фононный механизмы зарождения субмикротрещин и их роль в разрушении полимеров в высокопрочном состоянии.

Сформулированы два представления о процессе разрушения в полимерах. Согласно первому, разрыв полимерных цепей происходит одновременно по всему объему образца (в слабых или перенапряженных микроучастках структуры), согласно второму, он происходит последовательно по мере разделения образца на части очагом разрушения. Первый процесс мог бы реализоваться в материале с идеальной структурой и играет лишь ограниченную роль при разрушении полимера в высокопрочном состоянии. Критерием разрушения в первом процессе является критическая концентрация разорванных цепей. Второй процесс реализуется для всех технических материалов с начальными и возникшими под нагрузкой опасными микротрещинами. Этот процесс разрушения наблюдается практически во всех реальных случаях. Критерием разрушения при втором процессе, согласно механике разрушения, является пороговое напряжение, выше которого упругая энергия образца равна энергии разрушения или превышает ее, а согласно физике разрушения — безопасное напряжение, выше которого скорость разрыва цепей превышает скорость их рекомбинации под действием тепловых флуктуаций. Последующие главы будут посвящены механике и физике разрушения полимеров с микротрещинами.

4 МЕХАНИКА И ТЕРМОДИНАМИКА РАЗРУШЕНИЯ

Разрушение твердых тел происходит, если они находятся в напряженном состоянии. Различают внешние и внутренние (остаточные) напряжения. Первые вызываются внешними механическими воздействиями, вторые возникают при определенных видах тепловой и механической обработки и не исчезают в разгруженном материале. В этой монографии прочность твердых тел с остаточными напряжениями рассматриваться не будет. Поскольку нет оснований считать, что природа разрушения под действием напряжений обоих видов различна, то выводы о характере процессов разрушения твердых тел под действием «внешних» напряжений применимы и к материалам с внутренними напряжениями.

Твердые тела и полимеры подвергаются различным видам нагружения, и в них возникают различные поля напряжений. На вопрос о том, как распределены напряжения при определенном виде нагружения, ответ удается получить с помощью методов механики деформируемых тел. В зависимости от характера распределения напряжений, особенно около различных концентраторов напряжения, можно судить о прочности твердых тел. Эта задача решается методами механики разрушения [4.1—4.7].

К механике разрушения примыкает термодинамический подход к разрушению, поскольку в нем рассматриваются энергетические критерии разрушения, аналогичные тем, которые применяются в механике разрушения.

4.1. Основные определения и понятия механики разрушения твердых тел

Под прочностью в механике разрушения понимается сопротивление материалов разрушению под действием внешних сил. Под разрушением полимера понимается разрыв его на части (нарушение сплошности), приводящий к образованию новых поверхностей.

Прочность зависит от времени действия нагрузки, температуры и других факторов и определяется структурой полимера, зависящей в свою очередь от молекулярной массы, молекулярной

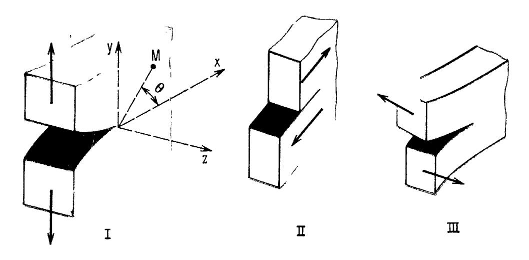


Рис. 4.1. Типы разрушения при различных видах напряженного состояния:
I — нормальный отрыв при растяжении; *II* — скол при продольном сдвиге; *III* — раздир при поперечном сдвиге.

ориентации, степени кристалличности и т. д. Полимеры проявляют как общие для твердых тел, так и специфические закономерности разрушения. К первым относятся зависимости прочности от времени действия нагрузки (временна́я зависимость прочности), от температуры (температурная зависимость) и вида напряженного состояния. В разных физических состояниях полимеры характеризуются различными специфическими механизмами разрушения, во многих из которых существенную роль играют релаксационные процессы.

Важнейшей характеристикой прочностных свойств является долговечность τ (время, в течение которого нагруженный образец не разрушается), отражающая кинетический характер процесса разрушения. В инженерной практике используются понятия кратковременной и длительной прочности. Кратковременная прочность, или разрывное напряжение $\sigma_р$, обычно определяется на разрывных машинах при заданных режимах скорости нагружения, которые соответствуют $\tau = 1 \div 10$ с. Длительная прочность обычно определяется при нагружении статистическими или переменными напряжениями, малыми по сравнению с $\sigma_р$. Прочность полимеров значительно ниже теоретической прочности материала с идеальной структурой (гл. 1). Причина низкой прочности реальных материалов заключается в наличии микротрещин и других слабых мест (дефектов) структуры, вблизи которых под действием внешних или внутренних напряжений возникают локальные концентрации напряжений. Трещины в упругом твердом теле приводят к разрушению.

Раскрытие и рост трещин могут осуществляться тремя основными путями (рис. 4.1). Тип напряженного состояния *I* относится к нормальному отрыву при растяжении, *II* — к продольному сдвигу или сколу, *III* — к поперечному сдвигу или раздиру. Современная механика разрушения дает описание характера на-

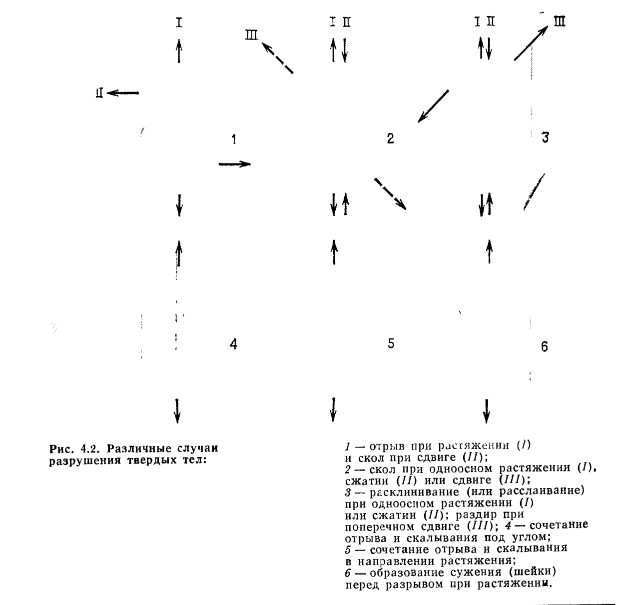


Рис. 4.2. Различные случаи разрушения твердых тел:
1 — отрыв при растяжении (*I*) и скол при сдвиге (*II*); *2* — скол при одноосном растяжении (*I*), сжатии (*II*) или сдвиге (*III*); *3* — расклинивание (или расслаивание) при одноосном растяжении (*I*) или сжатии (*II*); раздир при поперечном сдвиге (*III*); *4* — сочетание отрыва и скалывания под углом; *5* — сочетание отрыва и скалывания в направлении растяжения; *6* — образование сужения (шейки) перед разрывом при растяжении.

пряженного состояния в окрестности трещин для всех трех видов деформации.

Наиболее опасен хрупкий разрыв, поэтому он всесторонне исследуется экспериментально и теоретически. Этот вид разрушения не сопровождается пластическими или вынужденными высокоэластическими деформациями в объеме образца и вблизи трещины. Квазихрупкое разрушение сопровождается лишь локальной неупругой деформацией вблизи вершины трещины. Хрупкое и квазихрупкое разрушение могут происходить в зависимости от свойств твердых тел по-разному (рис. 4.2). Так, если сопротивление образца растяжению меньше, чем сдвигу, то происходит отрыв (поз. *1*); в противоположном случае разрушение происходит в форме косого скола обычно в плоскости под углом 45°, где наблюдаются максимальные касательные напряжения (поз. *2*). В первом случае реализуется тип напряженного состояния *I*, а во втором — *II*. При поперечном растяжении концов об-

разца (поз. *3*) происходит расклинивание или расслаивание образца в продольном направлении. Этот случай относится к типу напряженного состояния *I*. При одноосном сжатии образец может также разрушиться либо путем отрыва в продольном направлении (поз. 3), либо путем скола (поз. *2*). Первый случай относится к типу *I*, а второй — к типу *II* напряженного состояния. При продольном сдвиге *II* образуется скол в образце (поз. *1*), а при поперечном сдвиге *III* в результате раздира получается продольный разрыв в образце (напряженное состояние *III*). В сложных случаях (анизотропные и композиционные материалы) разрыв представляет собой сочетание местных отрывов и сколов по плоскостям легчайшего разрушения (поз. *4* и *5*). Пластичное твердое тело разрушается в месте разрыва сужения (шейки) (поз. *6*).

4.2. Механический подход к проблеме прочности

Механика разрушения как основа различных инженерных теорий, применяемых для расчета прочности образцов различной формы, а также различных деталей машин и изделий, находящихся в сложнонапряженном состоянии, рассматривает разрушение как результат потери устойчивости образцом или изделием, находящимся в поле внешних и внутренних напряжений [4.1—4.7]. Считается, что для каждого материала имеется определенное предельное напряжение (или комбинация компонент тензора напряжения), при котором изделие теряет устойчивость и разрушается. Это напряжение называют прочностью материала или изделия.

В качестве примера для иллюстрации предельных состояний полимера (состояний, в которых происходит разрушение) рассмотрим диаграмму нагрузка — деформация полимера (рис. 4.3) при различных температурах (или при различных скоростях деформации). Кривая *1* отвечает хрупкому разрушению образца, при котором разрушению предшествуют лишь упругие деформации. В этом случае разрывное напряжение $\sigma_{хр}$ равно прочности полимера. Кривая *2* отвечает разрушению полимера выше температуры хрупкости $T_{хр}$ — в нехрупком стеклообразном состоянии, при котором разрушению предшествует вынужденная высокоэластическая деформация, развивающаяся в полимере при достижении предела вынужденной высокоэластичности $\sigma_в$. При переходе напряжения через значение $\sigma_в$ образец теряет устойчивость: при малом приращении напряжения происходит большое приращение высокоэластической деформации. В этом случае под прочностью полимера понимается предел вынужденной высокоэластичности. Разрывное напряжение $\sigma_р$ несколько больше $\sigma_в$, так как в процессе вытяжки полимер упрочняется. Материал в этом случае характеризуется двумя предельны-

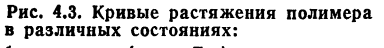
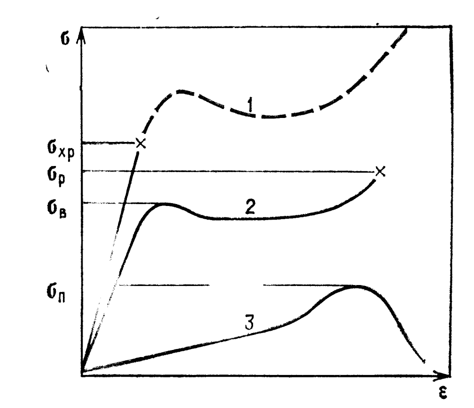



Рис. 4.3. Кривые растяжения полимера в различных состояниях:
1 — хрупком (ниже $T_{хр}$);
2 — нехрупком твердом (ниже $T_с$);
3 — вязкоупругом (выше $T_с$).



ми состояниями: $\sigma_в$ и $\sigma_р$. При относительно высоких температурах для полимера в высокоэластическом состоянии наблюдается диаграмма растяжения (кривая *3*), напоминающая кривую растяжения пластичного металла. В качестве предельного напряжения здесь вводится предел пластичности $\sigma_п$, выше которого наряду с нарастанием высокоэластической деформации наблюдается и вязкое течение полимера.

Таким образом, при механическом подходе описание прочностных свойств сводится к оперированию понятием предельных состояний и к системе расчетов условий потери устойчивости изделиями из тех или иных материалов. Основная задача механики разрушения — определить те предельные критические условия, при которых наступает разрушение. Соответствующие теории называют теориями предельных состояний. К ним относятся теории максимального нормального напряжения, максимального удлинения, предельного значения упругой энергии и другие, более сложные. В этих теориях разрушение рассматривается как критическое событие, наступающее при достижении предельного состояния (предельной поверхности разрушения), которое описывается в общем случае комбинацией компонент тензора деформаций и тензора напряжений.

Предельным состоянием полимера часто называют такое напряженное состояние, при котором дальнейшее повышение напряжений сопровождается процессом вынужденной высокоэластической деформации, являющейся аналогом пластической деформации в металлах. При совмещении в одном аналитическом выражении условий хрупкого разрушения и вынужденного высокоэластического течения можно получить так называемые обобщенные критерии предельного напряженного состояния. Необходимость в разработке таких обобщенных критериев возникает в связи с тем, что в ряде случаев при изменении вида напряженного состояния или условий эксплуатации происходит изменение условий предельных переходов.

Предельные состояния обычно изображаются с помощью поверхностей в пространстве главных напряжений. Для полу-

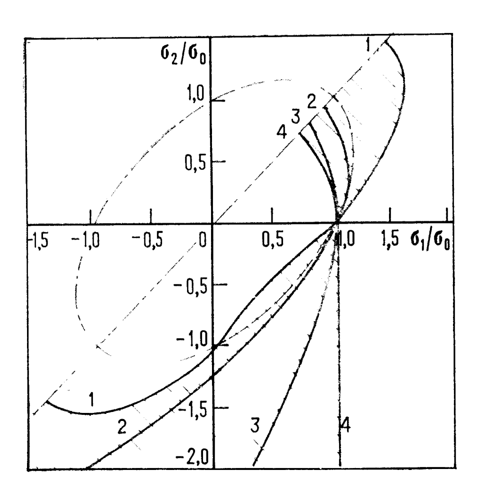


Рис. 4.4. Семейство кривых предельных состояний при двухосном напряженном состоянии ($\sigma_1 > \sigma_2$, σ_0 — **предел текучести при одноосном нагружении) и различных значениях параметра** q_k:

1 — 1,0 (вязкое разрушение); 2 — 0,7; 3 — 0,3; 4 — 0 (хрупкое разрушение).

чения обобщенного критерия предельных состояний используют двойственную реологическую модель деформированного тела [4.4], в которой деформация представляется в виде суммы двух составляющих, обусловленных хрупкими и пластическими свойствами полимера. Два параллельных реологических элемента в модели описывают отдельно хрупкие и пластические (вязкие) свойства полимера. Иногда в реологическую модель включают элемент разрушения, чтобы связать процесс деформирования с процессом разрыва связей, что особенно существенно для полимеров.

При рассмотрении модели, состоящей из двух реологических элементов, занимающих определенную долю поперечного сечения образца s, на долю каждого из них отводится определенная площадь: $s_{\text{хр}}$ — для хрупкого и $s_{\text{вязк}}$ — для вязкого элемента ($s = s_{\text{хр}} + s_{\text{вязк}}$). Вводится параметр $q_{\text{к}} = s_{\text{вязк}}/s$, характеризующий соотношение между хрупкими и пластическими свойствами полимера. Согласно одной из моделей (энергетической), образование микротрещины в объеме и на поверхности полимера начинается как только внутренняя энергия, обусловленная упругими деформациями, достигает некоторого критического значения, а течение полимера начинается, когда внутренняя энергия, обусловленная высокоэластическими деформациями, достигает другого критического значения. В рассматриваемой модели постулируется, что сумма этих двух составляющих внутренней энергии является постоянной материала.

Для случая двухосного напряженного состояния, когда σ_1 — наибольшее главное напряжение ($\sigma_1 > \sigma_2$; $\sigma_3 = 0$), линии пересечения предельных поверхностей с координатной плоскостью главных напряжений (σ_1, σ_2), построенные для различных значений параметра $q_{\text{к}}$, приведены на рис. 4.4. Штриховкой обозначены области, которые охватываются предельными кривыми, соответствующими значениям $q_{\text{к}} = 0$ и $q_{\text{к}} = 1$. Штриховой кривой отмечен эллипс, соответствующий критерию пластичности Мизеса. В заштрихованную область попадает большинство экспериментальных данных по критическому состоянию твердых деформированных полимеров. Значение параметра $q_{\text{к}}$ определяется по результатам испытаний при двух видах напряженного состояния (например, при одноосном растяжении и чистом сдвиге).

Предельные поверхности разрушения зависят от времени действия напряжений, температуры, а также ряда немеханических факторов (окружающая среда, облучение, структурные переходы и т. д.). Такие зависимости особенно характерны для полимеров. В качестве примера можно привести диаграмму Смита [4.8] для эластомеров (рис. 4.5), на которой представлено семейство кривых растяжения, снятых при разных скоростях (или температурах). Конечные точки этих кривых являются точками разрыва полимера, образующими огибающую разрывов ABC. Диаграмма Смита позволяет определить прочность эластомера не только при разных скоростях растяжения и температурах, но и при разных режимах деформации. Например, если растянуть образец до точки D (при данной скорости растяжения $\dot{\varepsilon} = \text{const}$), а затем перейти к режиму деформации $\varepsilon = \text{const}$, то будет происходить релаксация напряжения до тех пор, пока в точке D_1 не произойдет разрыв образца. Если же в точке D после растяжения задать напряжение $\sigma = \text{const}$, то будет наблюдаться ползучесть до тех пор, пока в точке D_2 не произойдет разрыв. Диаграмма Смита является наглядным примером применения рассматриваемого подхода к проблеме прочности полимеров.

Одна из основных задач механики разрушения — дать методы расчета прочности изделий и деталей в сложнонапряженных состояниях, исходя из данных по прочности, полученных для одного из простых напряженных состояний (обычно это одноосное растяжение). Одни из методов основываются на представлении о некотором пороговом или критическом напряжении, по достижении которого одной из компонент тензора напряжений наступает разрушение (классические теории прочности). Другие методы связаны с учетом температурно-временно́го характера разрушения. Анализ температурно-временно́й зависимости привел в последнее время к ряду новых критериев и теорий прочности.

Одной из классических теорий прочности является теория нормальных напряжений, согласно которой разрушение наступает, когда наибольшее главное напряжение тензора достигает критического значения $\sigma_{\text{к}}$, определяемого экспериментально. Предельная поверхность в координатах нормальных напряжений σ_1, σ_2, σ_3 — куб со стороной $\sigma_{\text{к}}$. Эта теория относится к разрушению типа отрыва (см. рис. 4.2, тип *I*). В теории наибольших деформаций предполагается, что разрушение наступает тогда, когда достигается предельное значение $\varepsilon_{\text{к}}$. Предложена также теория наибольших касательных напряжений, исходящая из предположения о том, что разрыв наступает тогда, когда в ма-

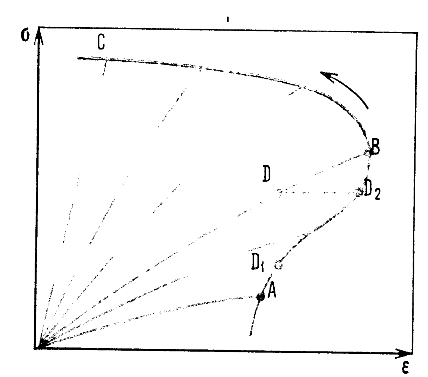


Рис. 4.5. Диаграмма Смита для эластомеров: семейство кривых растяжения при разных скоростях или температурах (стрелка указывает направление увеличения скорости деформации или понижения температуры). Огибающая соединяет точки разрыва, DD_1 и DD_2 — ход процессов релаксации напряжения и ползучести соответственно.

териале возникает наибольшее касательное напряжение $\tau_{max} = (\sigma_1 - \sigma_3)/2$ (при этом $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$). Эта теория применима к сколу (см. рис. 4.2, тип *II* и *III*) для хрупкого состояния и к сдвигу для пластической деформации.

Согласно [4.9], в каждой точке материала существует противодействие сдвигу τ_s и противодействие отрыву R_σ. Характер разрушения полимера зависит от соотношения между τ_s и R_σ Например, разрушение путем отрыва реализуется, когда $\tau_{max} < \tau_s$ и $\sigma_1 = R_\sigma$. Условие начала пластической деформации или сдвига (при $T > T_{хр}$): $\tau_{max} = \tau_s$ и $\sigma_1 < R_\sigma$, а отсутствия разрушения: $\tau_{max} < \tau_s$ и $\sigma_1 < R_\sigma$. Иначе говоря, можно записать условие сдвига в пластическом состоянии: $\sigma_{max}/\sigma_1 > \tau_s/R_\sigma$ и отрыва в хрупком состоянии: $\tau_{max}/\sigma_1 < \tau_s/R_\sigma$. Переходу от хрупкого к нехрупкому состоянию (при $T_{хр}$) отвечает условие $\tau_{max}/\sigma_1 = \tau_s/R_\sigma$. Для полимеров величина τ_s связана с пределом вынужденной высокоэластичности. По Сен-Венану $2\tau_s = \sigma_s$, где σ_s — предел пластичности при растяжении. Поэтому для растяжения ($\sigma_1 \neq 0$, $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$) при $R_\sigma/\sigma_s < 1$ реализуется хрупкое, а при $R_\sigma/\sigma_s > 1$ — пластическое состояние. Температуре хрупкости отвечает условие $R_\sigma = \sigma_s$.

Были предложены и более сложные критерии разрушения, например в теории Мора. Большое распространение получил энергетический критерий прочности Гриффита, который будет обсуждаться далее. В связи с важностью временно́го эффекта прочности механиками был построен ряд новых теорий прочности, учитывающих этот эффект (теории Ильюшина, Работнова, Новожилова, Баренблатта, Салганика, Качанова, Москвитина и др.) [4.1—4.7]. Некоторые из них будут рассмотрены в этой главе.

4.3. Поверхности излома и роль микротрещин в разрушении твердых тел

Если в нагруженном образце из изотропного материала растет трещина, она будет стремиться расти нормально к растягивающей силе. По мере роста трещины нагрузка на оставшееся поперечное сечение и напряжение в нем σ' возрастают при условии постоянства внешней нагрузки (F=const) и номинального напряжения, равного отношению растягивающей силы к площади начального сечения образца (σ=const); они остаются постоянными, если F снижается пропорционально оставшемуся неразрушенным поперечному сечению, и уменьшаются, если постоянна деформация растяжения образца (ε=const). В первом случае скорость роста трещины будет возрастать с течением времени, во втором — оставаться постоянной, а в третьем — рост будет замедляться и может даже остановиться. Первый случай имеет наиболее важное значение, так как опыты по долговечности полимеров обычно проводятся при условии σ=const. При этом скорость роста трещины v не возрастает беспредельно, а достигнув определенного критического предела $v_к$, определяемого конечностью скорости распространения упругого импульса (скорости звука), останется постоянной.

Такое изменение скорости роста трещин позволяет ввести представление о двух стадиях разрыва, согласующееся с экспериментальными данными. Мюллер [4.10], по-видимому, первым обнаружил, что разрушение стекол происходит в две стадии. Первая стадия связана с медленным ростом начальной микротрещины, приводящим к образованию зеркальной поверхности разрыва, вторая — с прорастанием первичной и большого числа вторичных микротрещин со скоростью, близкой к скорости звука, приводящих к образованию шероховатой зоны. Скорость роста трещины на первой стадии зависит от растягивающего напряжения, температуры и длины трещины l. Чем больше напряжение, тем короче медленная стадия и тем меньше зеркальная зона. При критическом напряжении $\sigma = \sigma_к$, приложенном с самого начала, она исчезает. При низких температурах зеркальная часть на поверхности разрыва также практически отсутствует, так как разрушение сразу принимает критический характер (идет по атермическому механизму).

Зоны поверхности разрыва изучали многие исследователи [1.3, 3.26, 4.11—4.17]. На рис. 4.6—4.10 приведены фотографии поверхностей разрыва неорганического и органического стекол при медленном ходе процесса разрушения. Между размерами зеркальной зоны и прочностью образца наблюдается определенная связь. Так, Керпер и Скудери [4.11] провели специальные исследования многих стекол и показали, что между радиусом зеркальной зоны (или длиной круговой трещины $l_к$) и прочностью $\sigma_р$ существует следующее соотношение:

$$\sigma_р = A_к/l_к^b$$

где $A_к$ и b — константы, не зависящие от состояния поверхности образца, температуры, времени испытания.

Аналогичные результаты приводит Шенд [4.15].

Исследования поверхностей разрыва стержней из полиметилметакрилата (органического стекла) диаметром 4 мм и нитей



Рис. 4.6. Поверхность разрыва стеклянного стержня диаметром 2,6 мм в процессе медленного разрушения под растягивающей осевой нагрузкой (20 °С).



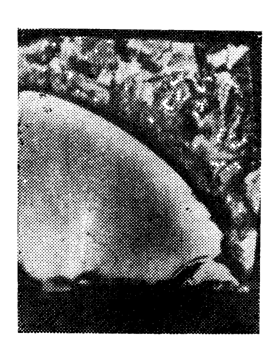


Рис. 4.7. Поверхность излома стеклянной пластинки толщиной 5 мм в процессе медленного разрушения при изгибе (20 °С).

Рис. 4.8. Поверхность разрыва прямоугольного стержня из ПММА квадратного сечения (d=10 мм) в процессе медленного разрушения под растягивающей нагрузкой ниже температуры хрупкости.



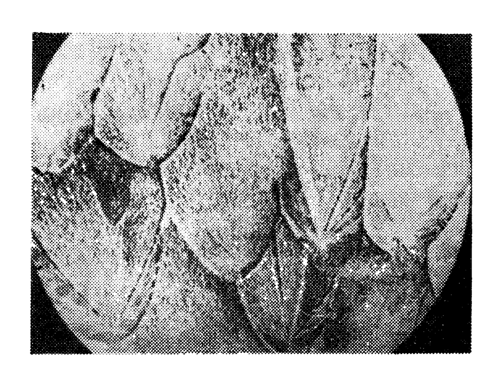


Рис. 4.9. Поверхность разрыва ПММА при повышенных температурах (видны крейзы и трещины разрушения).

Рис. 4.10. Гладкая зона поверхности разрыва, образующаяся на первой стадии разрушения, при сильном увеличении (видны линии сколов в виде парабол).

из капрона диаметром 0,11—0,14 мм [4.16, 4.17] привели к следующим выводам:

1) подавляющая часть времени разрушения тратится на первую стадию роста трещины (см. рис. 4.8); 2) между радиусом зеркальной зоны (критической длиной трещины $l_к$) и $\lg\tau$ (τ — долговечность) наблюдается линейная зависимость (при T=const); 3) скорость роста трещины в конце образования зеркальной зоны на несколько порядков меньше максимальной или критической скорости $v_к$, наблюдаемой в шероховатой зоне; 4) между зеркальной и шероховатой зонами имеется узкая промежуточная зона, в которой скорость роста трещины повышается на несколько порядков.

Во многих работах рост трещин наблюдался прямыми методами — методом микрокиносъемки, скоростной киносъемки и т. д. При изучении скорости роста трещин в стекле Шенд [1.18] регистрировал на медленной стадии скорости 10^{-4}—10^{-5} м/с и меньше, а на быстрой стадии — около 2000 м/с. Критические скорости роста трещин составляют в хрупких материалах $^1/_2$—$^1/_3$ скорости звука в этих материалах. Например, в кварцевом стекле скорость поперечных упругих колебаний равна 3510 м/с, продольных — 5365 м/с, а критическая скорость $v_к$ роста трещин — 2155 м/с.

4.4. Различные типы трещин

Реальный материал неоднороден как из-за структурных микронеоднородностей, так и из-за дефектов материала в виде субмикро- и микротрещин. Действуя на неоднородный материал, макрооднородное поле напряжений становится микронеоднородным и вызывает перенапряжения в слабых местах структуры и концентрацию напряжений в окрестности любого дефекта. Поэтому микротрещины являются очагами разрушения: в вершине микротрещин возникают относительно высокие напряжения σ_* при относительно малом номинальном напряжении в образце σ, характеризуемые коэффициентом концентрации напряжения $\beta=\sigma_*/\sigma$.

Как следует из гл. 3, твердый полимер ниже T_g может находиться в хрупком, квазихрупком и нехрупком состояниях. Соответственно этому можно выделить три типа микротрещин: хрупкая (рис. 4.11), квазихрупкая (рис. 4.12) и трещина «серебра», или крейз (рис. 4.13).

Первые модели в виде эллипса для внутренних трещин и полуэллипса для краевых трещин были предложены Инглисом [4.19] и Гриффитом [4.20] (рис. 4.14). Радиус кривизны у вершины эллипсовидной трещины равен $\rho=b^2/a$, где a и b — полуоси. Для тонкой пластинки шириной L и толщиной δ со сквозной внутренней трещиной ($L\gg a\gg\delta$), расположенной нормально к

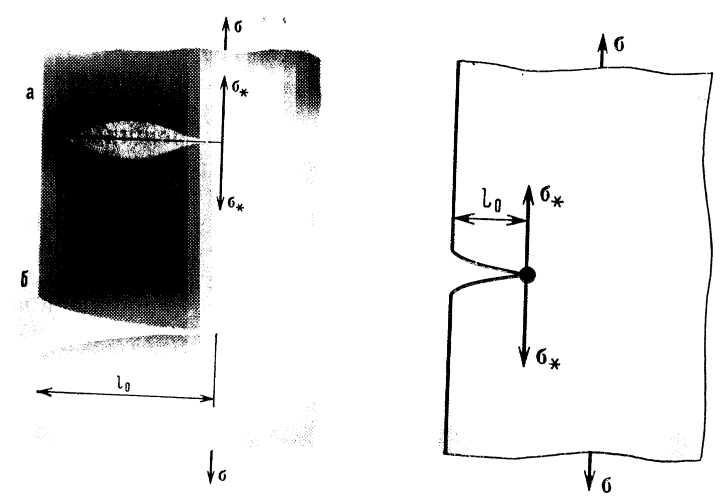


Рис. 4.11. Внутренняя (*а*) и краевая (*б*) микротрещины в поперечном разрезе в хрупком материале (l_0 — начальная длина микротрещины).

Рис. 4.12. Поперечный разрез краевой микротрещины в квазихрупком материале. В вершине трещины показана концевая область пластической или вынужденной высокоэластической деформации.

направлению растяжения, напряжение в точке A по Гриффиту равно:

$$\sigma_* \approx \sigma + E \ln\left\{\mathrm{ch}\,\frac{2\sigma}{E} + \sqrt{a/\rho}\,\mathrm{sh}\,\frac{2\sigma}{E}\right\}$$

где σ — приложенное к образцу растягивающее номинальное напряжение; E — модуль Юнга.

Так как $\sigma \ll E$, то

$$\sigma_* \approx \sigma + E \ln\{1 + \sqrt{a/\rho}\cdot 2\sigma/E\} \approx \sigma + 2\sigma\sqrt{a/\rho} = (1 + 2\sqrt{a/\rho})\sigma \qquad (4.1)$$

т. е. получается формула Инглиса, в которой коэффициент концентрации напряжения для внутренней трещины ($l_0 = 2a$) равен:

$$\beta = 1 + 2\sqrt{a/\rho} = 1 + \sqrt{2l_0/\rho} \qquad (4.2)$$

Для краевой трещины ($l_0 = a$) получается

$$\beta = 1 + 2c_1\sqrt{l_0/\rho}$$

где c_1 — поправочный коэффициент ($c_1 = 1{,}12$).

Для выреза в виде окружности $a = \rho$ и $\beta = 3$; для края без трещины ($a = 0$) $\rho = \infty$ и $\beta = 1$; для бесконечно узкой щели ($b = 0$) $\rho = 0$ и $\beta = \infty$. Важный результат исследований Инглиса заключается в том, что напряжение на конце любой выточки в детали зависит в основном от длины (глубины) выточки a и

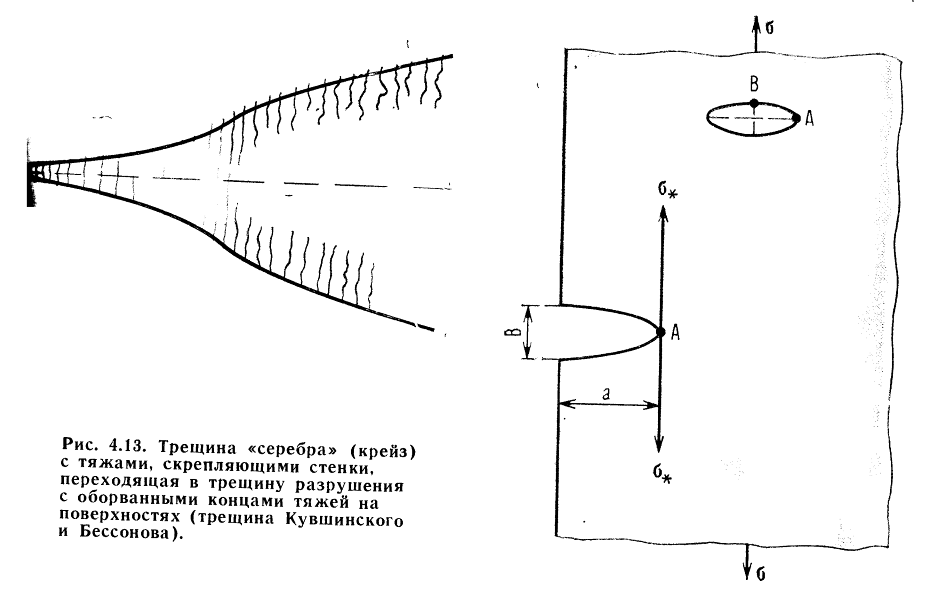


Рис. 4.13. Трещина «серебра» (крейз) с тяжами, скрепляющими стенки, переходящая в трещину разрушения с оборванными концами тяжей на поверхностях (трещина Кувшинского и Бессонова).

Рис. 4.14. Трещина Инглиса — Гриффита в тонкой пластинке (форма трещины в поперечном разрезе — эллипс).

формы ее конца ρ. Расчетам концентраций напряжений для различных выточек посвящена книга Нейбера [4.21].

Более точная модель трещины в хрупком материале представляет собой в поперечном разрезе не эллипс, а узкий разрез, принимающий под нагрузкой форму трещины с плавно сходящимися краями, как показано на рис. 4.11. Модель трещины на этом рисунке дана для твердого тела, представляемого в теории упругости в виде сплошной среды. В этой главе будут рассмотрены модели только такого типа. Молекулярные модели трещин будут использованы в гл. 6 и далее. Крейзы, образование которых связано с релаксационными процессами, также будут рассмотрены ниже.

Начальные микротрещины возникают при механической обработке поверхностей, при тепловой обработке, а также в процессе формования изделий, когда из-за наличия градиентов температур появляются термоупругие напряжения, приводящие к микроповреждениям. Появление микротрещин вызывают и твердые частицы (пылинки), контактирующие с поверхностью твердого тела. В полимерных волокнах даже под небольшой нагрузкой могут возникать субмикротрещины, не залечивающиеся после снятия нагрузки.

Субмикротрещины и микротрещины настолько малы (намного меньше длины волны света), что не могут быть обнаружены при помощи оптического микроскопа. Поэтому для их ис-

следования применяют рентгеновское излучение, характеризуемое малой длиной волны (около 0,1 нм). Макротрещины, напротив, иногда могут быть обнаружены даже простым глазом: в твердых полимерах благодаря отражению света от стенок трещин они дают серебристый отсвет. Такие трещины поэтому называют трещинами «серебра». В полимерных волокнах субмикротрещины, возникающие в аморфных областях микрофибрилл, хорошо обнаруживаются методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Поверхностные микротрещины можно обнаружить методами химического травления, ионного травления, обработки поверхности стекла парами натрия и др. с последующим фотографированием поверхности в оптическом или электронном микроскопе [1.3, 3.32]. Появляются и новые методы исследования поверхностных дефектов. Так, новые возможности открыло развитие одного из методов ИК спектров — многократного нарушенного полного внутреннего отражения, предложенного Фаренфортом в 1961 г. Этот метод для полимеров и стекол был развит и применен Берштейном с сотр. [4.22, 4.23].

4.5. Теория хрупких трещин

Расчет полей напряжения вблизи трещин производится методами математической теории трещин [4.1, 4.2, 4.5—4.7, 4.24—4.26]. Для хрупкого состояния, когда все деформации как вблизи, так и вдали от трещины можно считать упругими, предложены две специальные формы трещин: эллиптическая с конечным радиусом кривизны в вершине трещины (см. рис. 4.14) и трещина с асимптотически сходящимися стенками и радиусом кривизны, равным нулю в вершине трещины (см. рис. 4.11). Концентрация напряжений в эллиптической трещине была рассмотрена в предыдущем разделе. Здесь мы кратко рассмотрим трещину с острой вершиной.

Из трех типов разрушения (см. рис. 4.1) для анализа выберем тип *I*, являющийся важнейшим для полимеров. В качестве примера возьмем плоское напряженное состояние ($\sigma_z=0$) и плоское деформированное состояние $\sigma_z=\mu(\sigma_x+\sigma_y)$. Напряжение σ_y, согласно математической теории трещин, равно:

$$\sigma_y=\frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}}\cos\frac{\theta}{2}\left(1+\sin\frac{\theta}{2}\sin\frac{3\theta}{2}\right) \qquad (4.3)$$

где K_I — коэффициент интенсивности напряжений; r — радиус-вектор к точке M (см. рис. 4.1); θ — угол между осью x и r (трещина расположена перпендикулярно оси y).

На оси x, когда $\theta=0$ и $r=x$, σ_y максимально и равно:

$$\sigma_y=K_I/\sqrt{2\pi x} \qquad (4.4)$$

Напряжение σ_x значительно меньше, чем σ_y, и не вызывает разрыва полимерных цепей, ориентированных по оси y (волокна), а напряжения сдвига τ_{xy} на оси x равны нулю.

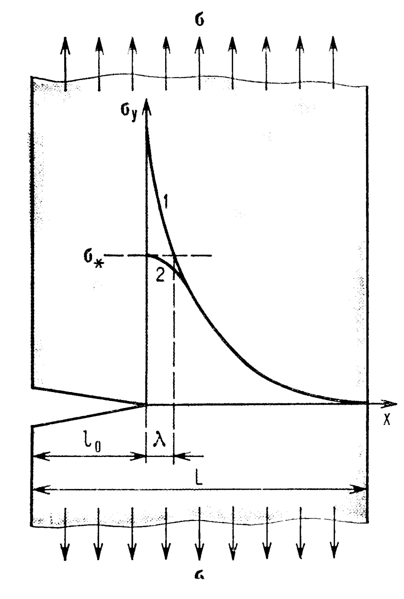


Рис. 4.15. Краевая трещина при растяжении пластинки в хрупком состоянии:
1 — кривая σ_y вблизи трещины в соответствии с математической теорией трещин;
2 — кривая σ_y с учетом молекулярных сил сцепления по Баренблатту.

Мусхелишвили один из первых обратил внимание на сингулярность решения задачи о распределении напряжений в трещине с острой вершиной. Согласно формуле (4.4), при $x=0$, т. е. в вершине микротрещины, $\sigma_y=\infty$ (рис. 4.15), и, следовательно, трещина при любой нагрузке будет разрушать образец. Опыт, однако, показывает, что трещина будет расти только при значении σ_y, большем некоторого порогового значения (безопасного σ_0 при термофлуктуационном разрушении и критического $\sigma_к$ при атермическом разрушении). Баренблатт [4.27] устранил это противоречие, учтя молекулярные силы сцепления, действующие между стенками трещины вблизи ее вершины. Эти силы направлены противоположно растяжению. Поэтому вблизи вершины трещины кривая *1* в действительности не идет вверх, а загибается, и в вершине трещины ($x=0$) напряжение становится равным σ_*.

Параметр K_I, введенный Ирвином [4.28] (для типов разрыва *II* и *III* на рис. 4.1 вводятся аналогичные параметры K_{II} и K_{III}), называют коэффициентом интенсивности напряжений. Коэффициент K_I пропорционален σ, равному $[\sigma=\sigma_y(y\longrightarrow\infty)]$. Для бесконечной пластинки длиной $H=\infty$ и шириной $L=\infty$

$$K_I=c\sigma\sqrt{l_0} \qquad (4.5)$$

где постоянная c зависит от вида напряженного состояния при растяжении (одноосное, двухосное, трехосное), формы трещины, ее ориентации и характера нагружения.

Для одноосного нагружения тонкой бесконечной пластинки с внутренней трещиной, расположенной нормально растяжению, и для симметричного двухосного нагружения такой же пластин-

ки с внутренней трещиной, ориентированной любым образом, постоянная $c=\sqrt{\pi/2}$, поэтому

$$K_I = (\pi/2)^{1/2}\, \sigma \sqrt{l_0} \qquad (4.6)$$

Для трехмерного растяжения бесконечного тела

$$K_I = (\pi/2)^{1/2}\, p \sqrt{l_0}$$

где p — напряжение при всестороннем растяжении (отрицательное давление).

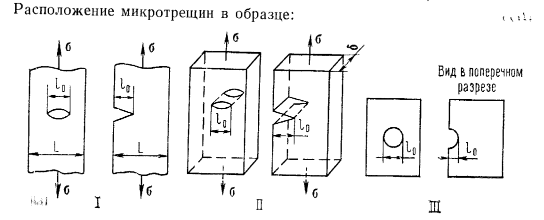
Для бесконечной пластины с трещиной, которая на бесконечном расстоянии от трещины находится в состоянии однородного плоского сдвига

$$K_{II} = (\pi/2)^{1/2}\, \tau_{xy} \sqrt{l_0}$$

ТАБЛИЦА 4.1. **Коэффициент интенсивности напряжений K_I и коэффициент концентрации напряжений β в пластинках и стержнях с микротрещиной длиной l_0, подвергнутых однородному одноосному растяжению**

Образец и тип микротрещины	Постоянная c в выражении $K_I=c\sigma\sqrt{l_0}$	Постоянная α в выражении $\beta=1+\alpha\sqrt{l_0/\lambda_*}$	Расположение микротрещины в образце
Тонкая пластинка ($l_0 \gg \delta$) со сквозной микротрещиной (плоское напряженное состояние)			I
внутренней	$0{,}71\sqrt{\pi}$	0,50	
краевой	$1{,}12\sqrt{\pi}$	0,79	
Толстая пластинка ($l_0 \leqslant \delta$) со сквозной микротрещиной (плоское деформированное состояние)			II
внутренней	$0{,}71\sqrt{\pi(1-\mu^2)}$	0,50	
краевой	$1{,}12\sqrt{\pi(1-\mu^2)}$	0,79	
Стержни круглого и прямоугольного сечения с микротрещинами			
внутренней круговой (чечевицеобразной)	$\sqrt{2/\pi}$	$1/\pi = 0{,}32$	III
краевой полукруглой	$\sqrt{\pi}$	$1/\sqrt{2} = 0{,}71$	

Расположение микротрещин в образце:



Аналогичное выражение получается и для K_{III}.

Все важнейшие случаи одноосного растяжения пластин и стержней ($\sigma=\text{const}$) приведены в табл. 4.1, где коэффициент интенсивности относится к микротрещинам ($l_0 \ll L$), расположенным нормально оси растяжения (L — поперечный размер образца в направлении движения трещины, λ_* — расстояние между соседними рвущимися цепями полимера, μ — коэффициент Пуассона). Если трещина расположена под углом θ_0 к оси растяжения, то $\sigma_p(\theta_0)=\sigma_p/\sin^2\theta_0$, где σ_p — разрывное напряжение для трещины, расположенной перпендикулярно оси растяжения.

4.6. Коэффициент интенсивности и коэффициент концентрации напряжений

Для растяжения пластинки K_I определяется формулой (4.5). Чем больше напряжение растяжения σ, тем больше K_I, а следовательно, и σ_y в окрестности микротрещины. K_I, а следовательно, и σ_y возрастают с увеличением длины микротрещины l_0. Механика сплошной среды дает следующий закон изменения растягивающих локальных напряжений вблизи трещины ($y=0$):

$$\sigma_y = \frac{c}{\sqrt{2\pi}}\, \sigma \sqrt{l_0/x}$$

В вершине хрупкой трещины ($x=0$) σ_y обращается в бесконечность. Как уже отмечалось, Баренблатт объяснил, почему в реальных твердых телах напряжение в вершине трещины σ_* конечно (см. рис. 4.15). Возможен и другой путь объяснения [4.29, 4.30].

Для определения напряжения в вершине трещины σ_* рассмотрим идеально упругий образец с поперечным боковым разрезом длиной l_0 (при отсутствии растягивающего напряжения оба берега разреза совпадают, т. е. разрез при этом имеет нулевую толщину). В [4.29, 4.30] было получено следующее более общее выражение для σ_y:

$$\sigma_y(x) = \sigma + K_I/(2\pi x)^{1/2} \qquad (4.7)$$

Первое слагаемое отражает вклад напряженного состояния образца при $l_0=0$. Обычно этим вкладом пренебрегают, так как рассматривают достаточно длинные трещины. Для коэффициента интенсивности напряжений в вершине краевой поперечной трещины в тонкой полоске (см. рис. 4.11) получено выражение [4.26]:

$$K_I(l_0/L) = \varphi(l_0/L)\, \sigma \sqrt{\pi l_0} \qquad (4.8)$$

Здесь $\varphi(l_0/L)$ — численно табулированная функция, монотонно возрастающая с ростом аргумента. При $l_0/L \ll 1$, что соответст-

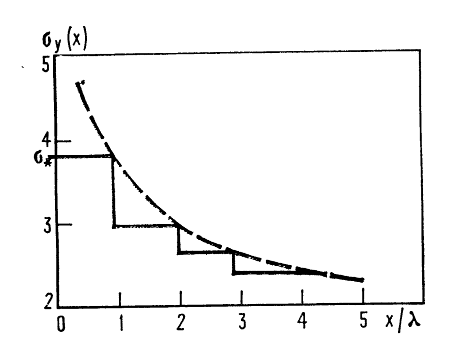


Рис. 4.16. Схема распределения напряжений вблизи вершины краевой трещины в тонкой полоске, растянутой вдоль оси y (ступенчатая линия — с учетом дискретной микроструктуры, штриховая кривая — для трещины в сплошной среде).

вует полубесконечной полоске, $\varphi(l_0/L)\approx 1{,}12$; при $l_0/L=0{,}1$ значение $\varphi(l_0/L)=1{,}14$. Подставляя коэффициент интенсивности напряжений (4.8) в выражение (4.7), получим следующее распределение напряжений вблизи трещины:

$$\sigma_y(x)=\sigma\left[1+\varphi(l_0/L)\sqrt{l_0/(2x)}\right] \qquad (4.9)$$

При решении той же задачи с учетом дискретной микроструктуры материала бесконечные напряжения в вершине трещины не возникают [4.31]. Пусть λ_* — характерный размер микроструктуры, например среднее расстояние между атомами, цепями полимера и т. п. Распределение напряжений по дискретным элементам микроструктуры в вершине трещины можно приближенно получить из (4.9), заменяя переменную x произведением $i\lambda_*$, где $i=1,\ 2,\ 3,\ \ldots$ — номер дискретного элемента, если начинать отсчитывать от крайнего в вершине микротрещины с заменой $\sigma_y(x)$ на $\sigma_*(i)$:

$$\sigma_*(i)=\sigma\left[1+\varphi(l_0/L)\sqrt{l_0/(2i\lambda_*)}\right] \qquad (4.10)$$

Эта зависимость представлена гистограммой на рис. 4.16 (ступенчатая линия). Для сравнения на том же рисунке штриховой линией представлена зависимость, задаваемая формулой (4.9), соответствующей континуальной теории.

При описании хрупкого разрушения полимера под λ_* следует понимать расстояние между соседними рвущимися полимерными цепями. В этом случае на крайнюю связь, находящуюся в вершине $(i=1)$, действует следующее напряжение:

$$\sigma_*=\sigma\left[1+\varphi(l_0/L)\sqrt{l_0/(2\lambda_*)}\right] \qquad (4.11)$$

Полученный результат с точностью до числового множителя порядка единицы совпадает с оценками величины локального напряжения вблизи вершины трещины, полученными другими методами.

При относительно малых длинах трещины $l_0/L\ll 1$ функцию $\varphi(l_0/L)$ можно считать примерно постоянной, равной 1,12, поэтому

$$\sigma_*\approx\sigma\left[1+1{,}12\sqrt{l_0/(2\lambda_*)}\right] \qquad (4.12)$$

Отсюда коэффициент концентрации напряжения у вершины краевой микротрещины равен:

$$\beta\approx 1+0{,}79\sqrt{l_0/\lambda_*} \qquad (4.13)$$

Для других случаев одноосного растяжения значения β приведены в табл. 4.1. Если λ_0 — межмолекулярное расстояние в полимерах, то в одноосно-ориентированном полимере $\lambda_*=\lambda_0$, а в неориентированном $\lambda_*=3\lambda_0$.

Величины K_I и β связаны между собой соотношением

$$\beta=1+\frac{K_I}{\sigma\sqrt{2\pi\lambda_*}} \qquad (4.14)$$

Для коротких трещин можно использовать решения, найденные для пластинок и стержней бесконечных размеров, когда удается получить точные решения задачи о поле напряжений около микротрещины. Для таких трещин K_I вычисляется по формуле (4.5) с коэффициентами c, приведенными в табл. 4.1. Могут встречаться и длинные начальные трещины. Кроме того, в процессе роста короткие микротрещины становятся длинными. Для длинных трещин формулы, приведенные в табл. 4.1, не являются точными, и необходимо использовать более общие решения, приведенные в книге Броека [4.7]. Для тонкой полоски с внутренней трещиной

$$K_I=(\pi/2)^{1/2}\,\sigma\sqrt{l_0}\left[\sec\left(\frac{\pi}{2}\,\frac{l_0}{L}\right)\right]^{1/2} \qquad (4.15)$$

где $\sec\alpha=1/\cos\alpha$.

При $l_0/L\ll 1$ и $\sec\alpha=1$ получаем результат, приведенный в табл. 4.1. При $l_0=L$ имеем $\sec\alpha=\infty$ и $K_I=\infty$. Коэффициент концентрации напряжений в тонкой пластинке по формуле (4.14) запишется:

для внутренней трещины

$$\beta=1+0{,}5\sqrt{l_0/\lambda_*}\Big/\left[\cos\left(\frac{\pi}{2}\,\frac{l_0}{L}\right)\right]^{1/2} \qquad (4.16)$$

для краевой трещины

$$\beta=1+0{,}79\sqrt{l_0/\lambda_*}\Big/\left[\cos\left(\frac{\pi}{2}\,\frac{l_0}{L}\right)\right]^{1/2} \qquad (4.17)$$

Для длинных трещин корневая зависимость переходит в более сложную (рис. 4.17). Как видно из рисунка, формула (4.13) работает до значения l_0, составляющего 10—20% от L.

Сравним теперь формулу Инглиса для эллиптической трещины в тонкой пластинке (4.2) с формулой для трещины с асимптотически сходящимися стенками (см. табл. 4.1). Для малой внутренней трещины из сравнения двух формул следует, что эквивалентная эллиптическая трещина имеет радиус кривизны $\rho=8\lambda_*$.

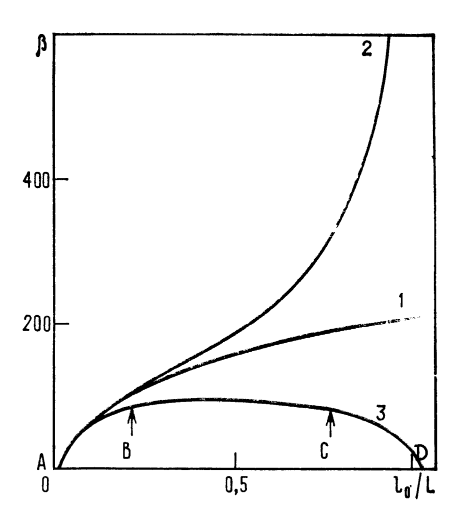


Рис. 4.17. Зависимость коэффициента концентрации напряжения β (кривые *1*, *2*) и коэффициента $\beta'=\beta(1-l_0/L)$ (кривая *3*) от длины краевой трещины l_0 при $L=100$ мкм и $\lambda_*=1{,}2\cdot10^{-3}$ мкм по формулам:
1 — (4.13);
2 — (4.17);
3 — (4.24).

Рассмотренные в этом разделе результаты получены методами линейной механики разрушения. Более точная постановка задачи, даваемая нелинейной механикой разрушения, рассматривается в последующих разделах.

4.7. Модели трещин и критерии разрушения в квазихрупком состоянии

В температурном интервале квазихрупкости низкопрочного материала (от $T_{хр}$ до $T_{кхр}$) в вершине трещины возникает зона пластической (для полимеров — вынужденной высокоэластической) деформации (см. рис. 4.12).

Пластические деформации, возникающие в вершине трещины, ограничивают рост концентрации напряжений. Размер зоны пластичности можно оценить, если определить расстояние от вершины трещины λ_*, на котором упругое напряжение σ_y становится равным пределу текучести $\sigma_т$. Подставляя $\sigma_y=\sigma_т$ в формулу (4.4), получим:

$$\sigma_т = K_I/\sqrt{2\pi\lambda_*}; \qquad \lambda_* = \frac{K_I^2}{2\pi\sigma_т^2} = \frac{c^2 l_0}{2\pi}\left(\frac{\sigma}{\sigma_т}\right)^2 \tag{4.18}$$

Чем больше растягивающее напряжение σ и длина трещины l_0, тем больше при заданной температуре зона пластичности. Для полимеров

$$\lambda_* = \frac{c^2 l_0}{2\pi}(\sigma/\sigma_в)^2 \tag{4.19}$$

С увеличением температуры $\sigma_т$ и $\sigma_в$ уменьшаются, а это значит, что зона «пластичности» увеличивается до тех пор, пока λ_* не достигнет порядка ширины образца L. При температуре, равной $T_{кхр}$ (σ=const)

$$\sigma_в = \sigma c\sqrt{l_0/2\pi L}$$

Поле напряжений в образце с трещиной, а также напряжения и деформации внутри зоны «пластичности» определяются коэффициентом интенсивности напряжений. Когда напряжение в вершине трещины достигает критического значения, происходит раскрытие трещины и разрушение образца. Это значит, что разрушение происходит при достижении критического значения K_{Ic}. Предполагается, что K_{Ic} является константой материала, как и разрывное напряжение $\sigma_р$. Поэтому

$$K_{Ic} = c\sigma_р\sqrt{l_0} \tag{4.20}$$

Такой характер разрушения следует из модели разрушения Гриффита — Ирвина. На самом деле K_{Ic} — условная величина, как и $\sigma_р$, зависящая от скорости или времени нагружения. Ирвин [4.28] предложил силовой критерий разрушения, который для растяжения при плоской деформации обозначается K_{Ic}, а для плоского напряженного состояния K_c. Если α_* — удельная энергия разрушения, приходящаяся на единицу поверхности разрушения, то для плоской деформации

$$\alpha_* = K^2_{Ic}(1-\mu^2)/2E$$

а для плоского напряженного состояния

$$\alpha_* = K_c^2/2E$$

Временны́е зависимости прочности в механике разрушения получаются при учете временны́х эффектов неупругой деформации, протекающей особенно сильно в местах перенапряжений. Были предложены соответствующие модели разрушения и теории длительной прочности [4.1—4.6]. Однако все они объясняют временну́ю зависимость прочности только вязкоупругих тел. Временну́ю зависимость хрупкой прочности механика разрушения не объясняет.

Кроме модели трещины Баренблатта в качестве примеров можно привести модель Леонова — Панасюка [4.5] и модель Дагдейла [4.32], описывающие две фазы разрушения. Вначале элемент среды переходит в некоторое промежуточное состояние (например, образуется зона пластичности в металлах или зона высокоэластичности в полимерах), а затем уже происходит окончательное разрушение.

Модель разрушения содержит два элемента: модель трещины, которая дает представление о форме трещины, структуре и деформационных свойствах ее края, и критерий разрушения, определяющий условие начала роста трещины. Согласно модели разрушения Леонова — Панасюка, в вершине трещины имеется область ослабленных связей — разрез длиной λ_*, противоположные стенки которого притягиваются напряжением, являющимся

константой материала. Распространение трещины наступает, когда скачок нормальной компоненты смещения в процессе деформирования становится равным некоторой константе материала $\delta_к$. Стенки трещины у ее вершины взаимодействуют в том случае, когда их раскрытие меньше $\delta_к$. Условием разрушения является критическое раскрытие микротрещины $\delta(l_0)=\delta_к$. Если говорить о хрупких полимерах, то по смыслу $\delta_к$ равно разрывному удлинению химических связей λ_m. В модели Дагдейла, которая математически эквивалентна предыдущей, область ослабленных связей представляет собой вырожденную узкую область пластической деформации, определяемую пределом текучести $\sigma_т$. Размер концевой зоны λ_* зависит от l_0 и σ следующим образом [4.33]:

$$\lambda_* = \frac{l_0}{2}\left[\sec\left(\frac{\pi}{2}\,\frac{\sigma}{\sigma_т}\right)-1\right] \tag{4.21}$$

Для заданного растягивающего напряжения σ и заданной длины трещины l_0 с изменением температуры изменяется предел текучести $\sigma_т$ (или $\sigma_в$). При некоторой температуре достигается такой предел $\sigma_т$, что λ_* равно λ (расстоянию между рвущимися цепями). Эта температура соответствует $T_{хр}$. При дальнейшем уменьшении температуры $\sigma_т \to \infty$ и $\lambda_* \to 0$, что не имеет физического смысла. При повышении температуры достигается состояние, при котором $\sigma_т=\sigma=\text{const}$ и $\lambda_*=\infty$, т. е. весь образец начинает деформироваться пластически, образуя сужение в сечении трещины. Эта температура, согласно схеме, приведенной на рис. 3.4, есть температура квазихрупкости $T_{кхр}$. Таким образом, квазихрупкое разрушение происходит в интервале температур между $T_{хр}$ и $T_{кхр}$.

В описанных моделях напряжения σ_* в концевой области считаются постоянными и равными либо сопротивлению отрыва (предельной прочности $\sigma_п$) для модели трещины Леонова — Панасюка, либо пределу текучести $\sigma_т$ для модели трещины Дагдейла (для стекол [1.3] $\sigma_п \approx \sigma_т$, и в этом случае две модели эквивалентны). Для полимеров вместо $\sigma_т$ надо использовать $\sigma_в$. Но тогда $\sigma_п$ и $\sigma_в$ принципиально различаются, так как определяются разными взаимодействиями: $\sigma_в$ — межмолекулярными, а $\sigma_п$ — валентными. Поэтому для полимеров две модели не эквивалентны. При разрушении линейных полимеров, например полиметилметакрилата, напряжения в концевой области меняются с ростом трещины, но концевой размер λ_* практически постоянен [4.34—4.36]. В нехрупком состоянии в полиметилметакрилате образуются крейзы, за ними следуют трещины разрушения. В общем случае при росте трещины один тип трещины может переходить в другой (крейз — в трещину разрушения, вязкоупругая трещина — в хрупкую и т. д.). При этом меняются условия и критерий разрушения. Процессу разрушения полиметилметакрилатов посвящено исследование Долля [4.33].

Мольский и Глинка [4.37] предложили энергетический метод расчета концентрации напряжений вблизи надреза, учитывающий пластическую деформацию твердых тел и использующий линейное приближение механики разрушения. Энергия деформации, отнесенная к единице объема, около вершины надреза равна $W_*=E\varepsilon_*^2/2=\sigma_*^2/2E$, упругая энергия на единицу объема в образце $W=E\varepsilon^2/2=\sigma^2/2E$. Следовательно, коэффициент концентрации напряжения $\beta=\sigma_*/\sigma=(W_*/W)^{1/2}$. Авторы рассчитали W_*, используя значение предела текучести твердого тела, которое для многих материалов практически равно значению предельной прочности $\sigma_п$ (следовательно, $\beta \approx \sigma_п/\sigma$). Проверка, проведенная для выточек металлов с круговой формой на конце выточки, показала хорошее согласие теории с экспериментальными данными.

4.8. Влияние длины трещины на коэффициент концентрации напряжений в хрупком и квазихрупком состояниях

Из рис. 4.17 видно, как влияет длина трещины в хрупком материале на коэффициент концентрации напряжения — до $l_0/L=0{,}1 \div 0{,}2$ практически выполняется корневая зависимость (4.13), которая приводит к выполнению для хрупкого материала соотношения $\sigma_р\sqrt{l_0}=\text{const}$ [4.38].

Автор настоящей монографии в первоначальном варианте термофлуктуационной теории прочности твердых тел [2.9] придавал важное значение фактическому напряжению в оставшемся еще неразрушенным сечении образца. Например, для тонкой полоски

$$\sigma' = \sigma/(1-l_0/L) \tag{4.22}$$

Если записать для полимеров коэффициент перенапряжения в виде

$$\beta' = \sigma_*/\sigma' \tag{4.23}$$

то

$$\beta' = \beta\,(1-l_0/L) \tag{4.24}$$

где по-прежнему $\beta=\sigma_*/\sigma$. Так как из-за увеличения β с ростом l_0 существует интервал длин, в котором β' мало реагирует на изменение l_0, то приближенно считалось, что $\beta'=\beta=\text{const}$. Некоторые основания для этого дает приведенная на рис. 4.17 кривая для β', рассчитанная по формулам математической теории трещин для больших l_0. Как видно, на участке BC (от 20 до 75% длины l_0) практически $\beta'=\text{const}$. Поэтому для образцов-полосок конечной ширины L с короткой трещиной применима корневая зависимость типа (4.13), а для длинных l_0 — приближенная формула [при $l_0>(0{,}1;\ 0{,}2)L$]:

$$\beta = \beta_0/(1-l_0/L) \tag{4.25}$$

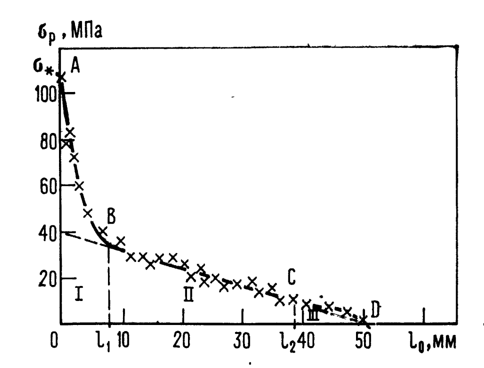


Рис. 4.18. Зависимость разрывного напряжения $\sigma_р$ от длины надреза l_0 в полоске резинотканевого материала (ткань из капрона) при испытании на разрывной машине при 20 °С со скоростью растяжения 1,7 мм/с (прочность образца без надреза $\sigma_*=109$ МПа, $L=50$ мм).

К аналогичным выводам пришли Журков и Томашевский [2.6], проводившие микроскопическое изучение роста трещин, наблюдающегося при разрыве пленок ацетилцеллюлозы. Было показано, что скорость роста трещин

$$v = v_к \exp(\beta_0\sigma') = v_к \exp[\beta_0\sigma/(1 - l_0/L)]$$

Уравнение долговечности в этом случае можно записать в виде:

$$\tau = \frac{L}{v_к\beta_0\sigma} \exp(-\beta_0\sigma)$$

где σ — номинальное напряжение; $v_к$ — предельная скорость распространения трещины; L — ширина образца.

Это уравнение практически совпадает с уравнением долговечности, следующим из теории [2.9]. Таким образом, работа [2.6] экспериментально подтверждает справедливость уравнения (4.25) для полимеров. Объяснение линейной зависимости β от l_0, установленной в описанных опытах, было дано также Салгаником и др. [4.39] с позиций механики разрушения образцов с длинными трещинами.

В работах [4.40, 4.41] было проведено исследование разрушения полимера на модельных образцах-полосках из прорезиненной текстильной капроновой ткани с различными краевыми поперечными надрезами определенной длины. При $\lambda_0 \ll L$ (λ_0 — расстояние между соседними текстильными нитями) образец в целом можно рассматривать как сплошную среду. Можно считать, что полимерные нити основы армирующего текстиля резинотканевого материала, ориентированные вдоль оси растяжения, моделируют полимерные цепи ориентированного полимера, а поперечные нити основы и связующие прослойки резины моделируют сильные и слабые межмолекулярные силы в капроне (водородные и ван-дер-ваальсовы силы).

На рис. 4.18 приведена зависимость разрывного напряжения $\sigma_р$ от длины надреза l_0. Наблюдаются три зоны. В зоне *I* действует корневой закон (4.13), причем параметр λ_* практически равен расстоянию между текстильными нитями, что хорошо согласуется с физическим смыслом λ_*. В зоне *II* наблюдается линейный закон, отвечающий уравнению

$$\sigma_р = (\sigma_*/\beta_0)(1 - l_0/L)$$

где $\sigma_* = 109$ МПа и $\beta_0 = 2{,}6$.

В зоне *III* коэффициент концентрации напряжений уменьшается ($\beta' < 2{,}6$) и при $l_0 \approx L$ становится равным 1. Нейбер [4.29] получил сходные результаты для образцов с выточками различной глубины. Если, как и раньше, обозначить коэффициент концентрации напряжений $\beta' = \sigma_*/\sigma'$ (где σ' — напряжение, рассчитанное на оставшееся поперечное сечение), то полученные Нейбером данные лягут на кривую, сходную с кривой *3* на рис. 4.17, также содержащую три участка при изменении глубины выточки от 0 до L. Первый и третий участки кривой описываются формулами теории упругости для эллиптических выточек, а второй — эмпирической формулой, являющейся их комбинацией.

4.9. Трещины «серебра» (крейзы)

Некоторые полимеры выше температуры хрупкости склонны к образованию особых типов дефектов, характерных только для линейных полимеров. Эти дефекты, образующиеся под нагрузкой, получили название трещин «серебра», или крейзов. Их строение было исследовано Кувшинским и Бессоновым [4.42, 4.43], Сяо и Сойером [4.44], Берри [4.45, 4.46] и другими учеными [4.33, 4.47].

Трещины «серебра» не являются трещинами в обычном понимании этого слова, так как они заполнены видоизмененным полимерным веществом. Вследствие микронеоднородного строения полимеров, структура которых включает области различной надсегментальной* и надмолекулярной организации [1.1, 4.48—4.50] фазового или флуктуационного происхождения, перед трещиной в области повышенной деформации происходит расслаивание полимера на микротяжи, между которыми образуются микропустоты. Появлению тяжей способствуют условия деформации в вершине трещины «серебра»: при раздвижении стенок трещины поверхность стенок остается неизменной, а раскрытие трещины увеличивается, следовательно, увеличивается объем и уменьшается плотность полимера. Это также является причиной расщепления материала и заполнения его продольными пустотами. Трещины «серебра» имеют особенности: 1) размеры их не изменяются при разгрузке растрескавшегося образца; 2) даже если трещины «серебра» заполняют весь объем образца, модуль упругости и прочность образца изменя-

* *Микроструктуры, образованные сегментами, а не макромолекулами.*

ются мало, так как створки трещины прочно скреплены микротяжами ориентированного и поэтому упрочненного материала; 3) излом, как правило, проходит не по ранее образовавшимся трещинам «серебра», а между ними, при этом одна из поверхностей оказывается гладкой, а другая — шероховатой.

Таким образом, трещины «серебра» — это клиновидные области расслоившегося и сильно деформированного полимера, подвергшегося значительной вытяжке и упрочнению. Упрочненные участки материала (тяжи) скрепляют створки трещин. Принимая на себя нагрузку, они препятствуют значительному увеличению перенапряжений в вершинах трещин «серебра». Практически можно считать, что в этом случае напряжение на оставшееся сечение σ' равно номинальному напряжению σ, поэтому коэффициент концентрации напряжения при росте трещин «серебра» практически не меняется ($\beta=\mathrm{const}$).

Согласно [3.31], наблюдается несколько стадий развития деформации, предшествующей разрыву: упругая деформация, вынужденная высокоэластическая, дополнительная холодная вытяжка. Микропоры в крейзах появляются вследствие развития больших локальных деформаций в условиях ограничений их поперечных размеров. Из всего сказанного следует, что трещинам «серебра» не принадлежит главная роль в разрушении полимеров. Нельзя также делать вывод о том, что накопление крейзов (растрескивание) есть собственно разрушение полимера, полностью нарушающее целостность материала [4.51, 4.52].

4.10. Нелинейная механика разрушения и физический смысл критерия разрушения

Формулы для расчета напряженного состояния около трещины в упругом твердом теле (хрупкая трещина) описывают локальные деформации растяжения в области линейной деформации OL (рис. 4.19). В этой области коэффициент концентрации напряжения $\beta=\sigma_*/\sigma=\mathrm{const}$. Разрушение происходит в точке M (максимуме σ_*), где σ_* равно теоретической прочности σ_m (рассматриваем вначале процесс при 0 К, в отсутствие влияния теплового движения). Максимуму соответствует удлинение связи λ_f, а значение σ_* оказывается меньше значения, рассчитанного из закона Гука (точка K на рис. 4.19), поэтому β, рассчитанный по формулам линейной механики, несколько больше действительного значения. Иначе говоря, действительный ход кривой σ_y (кривая *1* на рис. 4.15) вблизи вершины трещины менее крутой.

На рис. 4.20 приведена схема трещины Леонова — Панасюка ($\delta_к$-трещины). Трещина начинает расти, когда ее раскры-

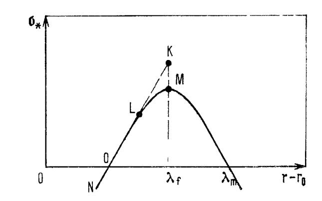


Рис. 4.19. Зависимость напряжения в вершине хрупкой трещины σ_* от величины растяжения химических связей полимерных цепей $\Delta l=r-r_0$.

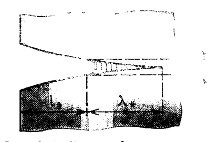


Рис. 4.20. Модель $\delta_к$-трещины в хрупком твердом теле.

тие в вершине достигает некоторого критического значения $\delta_к$, не зависящего от геометрии образца и размера области пластических деформаций ($\delta_к$ считается постоянной для данного материала) [4.53]. Наиболее ясная физическая трактовка этого критерия может быть дана для хрупкого разрушения при $T=0$ К, когда разрыв полимерной цепи происходит при удлинении химической связи до значения λ_m (см. гл. 2). В этом случае $\delta_к^{хр}=\lambda_m 2\lambda_f$ (см. рис. 4.19). При растяжении связи до λ_m силы связи между атомами обращаются в нуль. При $T>0$ К величина $\delta_к^{хр}$ уменьшается, так как при долговечности $\tau>\tau_к$ при напряжении $\sigma<\sigma_к$ имеется отличная от нуля вероятность того, что через время ожидания τ тепловая флуктуация приведет к разрыву связи (при безопасном напряжении σ_0 вероятности разрыва и восстановления связей равны, и рост трещины не происходит ни при какой температуре). Чем выше температура, тем меньше $\delta_к^{хр}$, и при достаточно высоких температурах $\delta_к^{хр}=0$. Последнее означает, что процесс разрушения приобретает характер термодеструкции в объеме полимера под напряжением. При $\sigma=\sigma_к$, приложенном с самого начала, и при $\sigma'=\sigma_к$ на границе зеркальной зоны (при $\sigma<\sigma_к$) критерии $\delta_к^{хр}=\lambda_m$ остается там же и слабо зависит от температуры.

При квазихрупком разрушении нелинейность деформации связана с существованием предела текучести. Впереди трещины образуется пластическая зона длиной λ_* (см. рис. 4.20), определяющая раскрытие $\delta_к$ трещины в ее вершине [4.53]. В этом случае $\delta_к>\delta_к^{хр}$. Для трещины «серебра» вместо пластической зоны образуется зона из микротяжей полимера в ориентированном состоянии, скрепляющих стенки трещины, и $\delta_к\neq\lambda_m$, причем $\delta_к\gg\delta_к^{хр}$, так как достигается большое раскрытие трещины «серебра».

При раскрытии трещины «серебра» тяжи вытягиваются тем больше, чем дальше от вершины трещины расположен тяж. При вытяжке тяжа его поперечное сечение уменьшается до тех пор, пока напряжение на нем не достигнет значения предельной прочности $\sigma_п$ и тяж не оборвется.

Пусть N — число тяжей, приходящееся на 1 см^2 поверхности трещины. При номинальном напряжении σ растягивающая сила тяжа равна $f=\sigma/N$, и, если сечение тяжа равно s, напряжение в тяже $\sigma_*=f/s=\sigma/(sN)$, в момент обрыва тяжа оно равно σ_n. Возникновение тяжей обусловлено растяжением материала в зоне у вершины трещины, происходящим в стесненных условиях объемного растяжения, и стремлением возникающих поперечных напряжений расщепить материал на тяжи. Расщепление материала вероятней всего происходит по границам областей микронеоднородности полимерного материала. Для эластомеров средний линейный размер структурных микроблоков составляет 10—30 нм, для пластмасс эти размеры больше. В работах [4.54, 4.55] методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в поливинилацетате, полиметилметакрилате и полистироле были обнаружены микронеоднородности, возникающие в процессе растяжения и имеющие линейные размеры в направлении растяжения 50—150 нм, а в поперечном направлении 30—50 нм. Они хорошо обнаруживаются в образце, растянутом на 10—30%, когда начинаются процессы взаимного передвижения микрообластей с разрыхлением границ между ними и образованием локальных микрошеек. В недеформированном состоянии линейные размеры микронеоднородностей $\delta_м$, по-видимому, соответствуют средним значениям, приведенным выше: 40—100 нм. Для расчетов примем $\delta_м=100$ нм. При растяжении материала в зоне перенапряжений расщепление на тяжи должно происходить по границам доменов, а сами домены будут вытягиваться в тяжи. Исходное поперечное сечение тяжа равно $s_0=\delta^2_м$, а число тяжей на 1 см^2 поверхности трещины $N=\varkappa/\delta^2_м$, где $\varkappa=0{,}2$ (предполагаемое объемное содержание микронеоднородностей в полимере). Для полимерных стекол $\sigma_n\approx10$ ГПа, разрывное номинальное напряжение $\sigma_р\approx0{,}1$ ГПа. Так как растягивающая сила тяжа f не меняется в процессе вытяжки тяжа, то $f=s_0\sigma_р=s_р\sigma_n$, где $s_р$ — поперечное сечение тяжа в момент разрыва. Кратность вытяжки до разрыва тяжа $\lambda_к=s_0/s_р=\sigma_n/\sigma_р\approx100$, где $\lambda_к=1+\Delta l_к/l_0$, и критическое раскрытие трещины «серебра» $\delta_к=\Delta l_к$, а $l_0\approx\delta_м$, следовательно, $\delta_к=10$ мкм, что на порядок больше длины волны света.

4.11. Механизм разрушения и теория Гриффита

До последнего времени исследования разрушения развивались в двух основных направлениях. Первое связано с исследованием прочности дефектных тел (с трещинами) и основано на понятиях и методах линейной и нелинейной механики разрушения. К этому направлению относится и классическая теория разрушения Гриффита, о которой пойдет речь в этом разделе. Второе направление связано с поиском объяснений временно́й

зависимости прочности как путем учета молекулярных процессов и развития физики прочности, так и путем развития феноменологических теорий (реология разрушения). При этом за рубежом используют в основном подход Гриффита, а в СССР подход Журкова и другие, рассматриваемые в этой главе. Одна из главных задач развития теории прочности полимеров — объединение этих подходов.

Начало развития механики разрушения было положено Гриффитом в его теории прочности [4.20]. В последующем теория Гриффита разрабатывалась многими исследователями и описана в ряде статей и монографий [1.3, 3.4—3.32, 4.6, 4.7, 4.27, 4.45, 4.46, 4.56, 4.57 и др.]. В монографиях [1.3, 3.32] теория Гриффита была рассмотрена критически.

Основная идея, использованная Гриффитом, заключается в том, что под действием приложенного растягивающего напряжения на краях микротрещин возникает локальное перенапряжение σ_*, которое во много раз превосходит среднее напряжение σ, приходящееся на все сечение образца. Если перенапряжение у вершины наиболее опасной трещины достигает значения теоретической прочности σ_m, то по Гриффиту происходит катастрофическое (со скоростью, близкой к скорости звука) разрастание трещины, и образец разделяется на части. Приложенное в этот момент к образцу среднее напряжение называют критическим напряжением, или максимальной технической прочностью образца $\sigma_к$. При перенапряжениях, меньших теоретической прочности, когда $\sigma<\sigma_к$, по представлениям Гриффита, трещина не растет и материал не разрушается. Другие исследователи внесли в теорию Гриффита различные математические уточнения.

Максимальную техническую прочность по Гриффиту рассчитывают из следующего условия: микротрещина может расти только тогда, когда уменьшение упругой энергии в образце за счет разгрузки материала вокруг растущей микротрещины равно или превышает увеличение свободной поверхностной энергии, происходящее при образовании новых поверхностей. Далее предполагается, что длина микротрещины намного меньше поперечного размера образца и напряжение в сечении, содержащем трещину, практически совпадает по величине со средним напряжением σ, рассчитанным на номинальную площадь поперечного сечения образца.

Пусть тонкая пластинка из хрупкого материала одноосно растянута до заданной деформации и закреплена между зажимами разрывной машины*. В таком напряженном состоянии пластинка имеет некоторый запас упругой энергии W_0. Изменение упругой энергии в очень тонкой пластинке при образовании в ней узкой эллиптической микротрещины длиной l_0, рас-

* *Дальнейшие рассуждения справедливы и для образца, растягиваемого со скоростью, значительно меньшей, чем скорость катастрофического разрастания микротрещины.*

положенной поперечно направлению растяжения (см. рис. 4.14), равно:

$$W - W_0 = -\pi\sigma^2 l_0^2 \delta/(4E) \qquad (4.26)$$

где l_0 — длина внутренней трещины; E — модуль Юнга; δ — толщина пластинки ($\delta \ll l_0$); W — упругая энергия пластинки после образования микротрещины.

Изменение упругой энергии — величина отрицательная, так как появление трещины приводит к разгрузке материала вокруг нее и к убыли упругой энергии образца. Образование двух поверхностей микротрещины сопровождается возрастанием энергии на величину $\mathscr{E} = 2\alpha l_0 \delta$, где α — удельная свободная поверхностная энергия твердого тела. Полная энергия образца, содержащего трещину, по Гриффиту, в соответствии с законом сохранения энергии остается постоянной:

$$W_0 = -\frac{\pi\sigma^2 l_0^2 \delta}{4E} + 2\alpha l_0 \delta = \text{const} \qquad (4.27)$$

Из условия (4.27) следует, что в процессе роста микротрещины в каждый малый промежуток времени dt соблюдается равенство:

$$-dW = d\mathscr{E} \qquad (4.28)$$

Уменьшение упругой энергии при увеличении длины микротрещины на малую величину dl равно $\pi\sigma^2 l\delta dl/(2E)$, поверхностная энергия при этом увеличивается на $2\alpha\delta dl$. По Гриффиту, условием роста микротрещины является равенство этих изменений энергии, что равносильно критическому условию $-dW/dl = d\mathscr{E}/dl$. Если же уменьшение упругой энергии меньше, чем увеличение поверхностной энергии, то микротрещина расти не будет. При заданном напряжении это выполняется для всех микротрещин длиной, меньшей некоторой критической величины. Исходя из условия Гриффита, критерий разрушения тонкой пластинки с внутренней микротрещиной длиной l_0 равен:

$$\sigma_G = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\alpha E}{l_0}} = 1{,}13 \sqrt{\frac{\alpha E}{l_0}} \qquad (4.29)$$

(при условии, что длина микротрещины l_0 намного меньше ширины пластинки). При наличии в пластинке начальной краевой микротрещины длиной l_0 максимальная техническая прочность равна [4.57]:

$$\sigma_G = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{\alpha E}{l_0}} = 0{,}80 \sqrt{\frac{\alpha E}{l_0}} \qquad (4.30)$$

Приведенные формулы относятся к плоскому напряженному состоянию тонкой пластинки. Для плоского деформированного состояния, возникающего при одноосном растяжении толстой пластинки, критерий Гриффита принимает вид [4.58]:

$$\sigma_G = \frac{2}{\sqrt{\pi(1-\mu^2)}} \sqrt{\alpha E/l_0}; \qquad \sigma_G = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi(1-\mu^2)}} \sqrt{\alpha E/l_0} \qquad (4.31)$$

(внутренняя трещина) (краевая трещина)

Применяя тот же подход, использующий энергетический критерий разрушения, различные авторы получили формулы для других видов напряженного состояния. Эллиот [4.59] для внутренней круглой трещины диаметром l_0 в стержне получил:

$$\sigma_G = 1{,}8 \sqrt{\alpha E/l_0}$$

Пинес [4.60] получил для трещины площадью S_0 внутри твердого тела:

$$\sigma_G = 1{,}22 \sqrt{\alpha E L/S_0}$$

где L — линейный поперечный размер образца ($S_0 \ll L^2$).

Френкель [4.61] для краевой трещины предлагает формулу

$$\sigma_G = 1{,}41 \sqrt{\alpha E/l_0}$$

При сравнении теории с результатами экспериментов, проведенных на металлах и полимерах, оказалось, что постоянная α в формуле Гриффита на много порядков больше величины свободной поверхностной энергии твердого тела [1.3, 3.32, 4.62 и др.]. Поэтому формула была обобщена на случай квазихрупкого разрушения путем введения вместо α характеристической энергии G, отнесенной к единице образующейся поверхности разрушения. Если принять, что распространение микротрещины начинается, когда G достигает критического значения $G_к$, вместо формулы (4.29) для внутренней трещины в тонкой пластинке получается аналогичное выражение:

$$\sigma_G = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{G_к E/l_0} \qquad (4.32)$$

Это выражение справедливо, если $G_к$ не зависит от длины растущей трещины. Однако при разрушении полимеров, как будет показано в следующем разделе, это условие не выполняется. Тот факт, что величина $G_к$ значительно превосходит α, связан с пластическими и вынужденными высокоэластическими деформациями, возникающими в вершине квазихрупкой трещины.

4.12. Термодинамика разрушения и критика теории Гриффита

Любой процесс разрушения твердых тел сопровождается механическими потерями, учитываемыми рассеянной теплотой в законе сохранения энергии (первое начало термодинамики)

$$-dW = d\mathscr{E} + dQ \qquad (4.33)$$

(работа внешних сил идет на увеличение свободной поверхностной энергии, которая играет роль внутренней энергии, и на теплоту, в которую переходит рассеянная энергия). Уменьшение упругой энергии напряженного образца в процессе его разгрузки при росте трещины $-dW$ идет на увеличение свободной поверхностной энергии $d\mathscr{E}$ и механические потери dQ в процессе разрушения за малый промежуток времени dt. В целом энергия разрушения образца равна $-\int_0^\tau dW$, где τ — долговечность образца. При $dQ=0$ верна теория Гриффита, однако это условие никогда не реализуется, хотя в отдельных случаях dQ может быть малой величиной.

В процессе разрушения твердых тел наблюдаются механические потери нескольких видов: 1) так называемые деформационные потери dQ_1 (потери, сопровождающие внутреннее трение, пластические и вязкие деформации и др.), особенно резко выраженные в местах перенапряжений, например в вершинах микротрещин; 2) динамические механические потери dQ_2, вызванные переходом части упругой энергии в кинетическую энергию раздвижения стенок растущей трещины или в кинетическую энергию разлетающихся осколков и в конечном счете в теплоту; 3) рассеяние упругой энергии dQ_3 при разрыве связей в вершинах растущих трещин. Поэтому $dQ=dQ_1+dQ_2+dQ_3$.

В идеально упругом теле нет деформационных потерь, потери второго и третьего видов остаются. В идеально хрупком теле отсутствуют необратимые (пластические) макро- и микродеформации, в том числе и локальные, но в отличие от идеально упругого тела остаются релаксационные потери (потери на внутреннее трение). Следовательно, в хрупком теле возможны практически все виды потерь, за исключением потерь, связанных с остаточными деформациями.

Второму и третьему видам механических потерь до сих пор не придавали должного значения, так как внимание исследователей прежде всего привлекали большие деформационные потери. В литературе часто упоминается о первой группе потерь, экспериментально наблюдаемых в металлах и стеклах [1.3, 3.32], а также в полимерах [4.47, 4.57, 4.62—4.68]. При этом считается, что так называемое контролируемое медленное разрушение очень близко к равновесному процессу. Однако результаты многочисленных опытов показали, что энергия разрушения во многих случаях в основном идет на механические потери, значительно превышающие свободную поверхностную энергию. Особенно велики механические потери при разрушении высокоэластических материалов.

Всю энергию разрушения за время dt можно условно отнести к элементу площади поверхности разрыва и написать следующее соотношение:

$$-dW = G_к ds$$

где $G_к$ — критическая характеристическая энергия разрушения, включающая механические потери; ds — элементарное увеличение новой поверхности в процессе разрушения за время dt.

Для хрупких, а тем более для нехрупких твердых тел $G_к > \alpha$, где α — свободная поверхностная энергия. Так как механические потери зависят от температуры и скорости разрушения, то очевидно, что $G_к$ не является константой материала.

Согласно уравнению (4.33), для тонкой пластинки с микротрещиной можно записать:

$$-dW = d\mathscr{E} + dQ = 2G_к \delta dl \qquad (4.34)$$

где δ — толщина пластинки; dl — бесконечно малое увеличение длины поперечной трещины l при ее росте; величина $G_к$ может зависеть от формы и размеров образца.

По данным Свенсона [4.62], характеристическая энергия разрушения для полиметилметакрилата при 293 К примерно равна $4{,}3\cdot10^{-2}$, а для полистирола — $9\cdot10^{-2}$ Дж/см^2, что превышает свободную поверхностную энергию почти на четыре порядка. Борхардт [4.69] при ударном, а Свенсон [4.62] при медленном разрушении пластмасс обнаружили максимумы на кривых температурных зависимостей энергии разрушения. Эти максимумы связаны с механическими потерями, наблюдаемыми при релаксационных переходах, в частности при переходе полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

Шенд [4.18] по экспериментальным данным, полученным в атмосферных условиях, рассчитал характеристическую энергию разрушения стекла при малых и больших скоростях разрушения. При малых скоростях $G_к$ хотя и близка, но не равна свободной поверхностной энергии стекла в атмосфере [$\alpha = (2{,}5\div3{,}0)\,10^{-5}$ Дж/см^2]. С увеличением скорости роста трещины механические потери возрастают и уже при скорости 10 мм/с достигают примерно $5\cdot10^{-4}$ Дж/см^2. На быстрой стадии разрушения механические потери достигают максимального значения, и характеристическая энергия становится равной $7{,}5\cdot10^{-4}$ Дж/см^2. Если испытания вести в вакууме, то при малых скоростях роста трещин $G_к=2\cdot10^{-4}$ Дж/см^2, что значительно выше результата, полученного в атмосферных условиях, и несколько больше свободной поверхностной энергии стекла в вакууме. Шенд объясняет результаты опытов деформационными потерями. Он считает, что при малых напряжениях и, следовательно, малых скоростях роста трещин неупругие эффекты в вершинах трещин незначительны, а при больших — существенны и сильно влияют на процесс разрушения. В этой работе, как и во многих других, механические потери второго и третьего видов не учитывались. Необходимость учитывать при анализе процесса роста трещины потери второго вида — кинетическую энергию раздвижения стенок трещины, особенно значи-

тельную при больших скоростях разрушения, — была обоснована Моттом и Бейтесоном.

Потери третьего вида были рассмотрены автором и Разумовской [4.70], исходя из молекулярной модели микротрещины и микропроцесса разрушения. Потери этого вида возникают вследствие разрыва химических связей. В момент разрыва связей абсолютное значение квазиупругой силы F (см. рис. 1.2) достигает максимального значения F_m, отвечающего критическому напряжению $\sigma_к^*$ в вершине микротрещины. После разрыва связей вершина трещины в этом месте передвигается на расстояние, равное одному межчастичному расстоянию. До точки максимума M возможен квазистатический процесс растяжения связей, но после точки M происходит самопроизвольный процесс разрыва связей и сброс энергии, так как концевые атомы, вышедшие на свободную поверхность при колебаниях, быстро рассеивают избыточную энергию. Этот процесс не связан с обычными механическими потерями в объеме материала, а является «поверхностным» эффектом.

Таким образом, потери третьего вида можно отнести к механическим потерям в поверхностном молекулярном слое («поверхностные потери»), причем они всегда пропорциональны числу разорванных связей, а не скорости роста трещины. В связи с этим методы контролируемого разрушения определяют не свободную поверхностную энергию твердого тела в чистом виде, а величину, включающую механические потери третьего вида.

Теория Гриффита основывается на рассмотрении хрупкого материала как идеально упругой сплошной среды, содержащей отдельные микротрещины. Считалось, что если величина перенапряжения у вершины наиболее опасной микротрещины достигает значения теоретической (предельной) прочности, начинается катастрофическое разрушение. Напряжение в образце в этот момент равно пороговому напряжению Гриффита σ_G.

В связи с тем, что механизм разрушения Гриффита является атермическим, теория Гриффита не может объяснить временную зависимость прочности. Однако наиболее принципиальным недостатком теории Гриффита является неучет механических потерь. Условие Гриффита в виде уравнения (4.28) недостаточно, так как рост микротрещины обязательно сопровождается механическими потерями, и рассеянная теплота $dQ \neq 0$; $dQ=0$, только когда трещина не растет.

Потери первого и второго видов зависят от скорости роста микротрещины, и при приближении скорости к нулю эти потери исчезают. Потери третьего вида не исчезают даже тогда, когда скорость роста трещины v очень мала. Строго говоря, под пороговым напряжением Гриффита σ_G следует понимать напряжение, при котором трещина начинает расти с предельно малой скоростью. При возрастании скорости развития трещины неизбежно возникают потери первого и второго видов, и член dQ в уравнении (4.33) становится существенным. Это значит, что процесс роста микротрещины с конечной скоростью может поддерживаться только напряжением, бо́льшим σ_G. Иначе говоря, при переходе напряжения через критическое значение σ_G скорость роста микротрещины из-за появления механических потерь не может измениться сразу скачком от нуля до конечной величины, как это считал Гриффит. С увеличением приложенного растягивающего напряжения σ скорость роста микротрещины v изменится при переходе через σ_G от нуля (при σ_G) до некоторой конечной величины v_∞ (при $\sigma \to \infty$). Отсюда следует важный вывод, что при достижении критического напряжения разрушение не будет носить характер катастрофического процесса. Последний возможен лишь при $\sigma > \sigma_G$.

Расчет критического напряжения по формулам (4.29)—(4.31) даже при $v \to 0$ требует внесения в эти формулы существенных поправок. При правильном расчете нужно учитывать вклад потерь третьего вида (потери первого и второго видов не учитываются, так как они исчезают, когда скорость роста микротрещины приближается к нулю). В связи с этим критическое растягивающее напряжение образца-полоски должно рассчитываться для краевой микротрещины по формуле

$$\sigma_G = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\alpha_* E / l_0} \qquad (4.35)$$

в которой вместо свободной поверхностной энергии α введена обобщенная поверхностная энергия α_*, включающая свободную поверхностную энергию и «поверхностные» механические потери, отнесенные к единице площади свободной поверхности (α_* — константа материала, не зависящая от l).

Орован [4.71, 4.72] и Ирвин [4.28] предложили для металлов формулу (4.32), где вместо α_* стоит характеристическая энергия разрушения $G_к$. Считалось, что в $G_к$ входит свободная поверхностная энергия и механические потери при пластическом деформировании зоны перенапряжения впереди растущей трещины. Из этого следует, что $G_к$ должна зависеть от l, так как с увеличением длины растущей трещины скорость ее роста возрастает, а следовательно, возрастают и механические потери. Это обстоятельство делает формулу (4.32) некорректной. Между тем эту формулу часто применяют для расчета характеристической энергии разрушения по измеренной кратковременной прочности [4.28, 4.71—4.74]. В качестве примера можно указать на работу Берри и Бикки [4.73], где показано, что кратковременная прочность органического стекла подчиняется линейной зависимости $\sigma_р = a - bT$. При расчете $G_к$, если считать, что $\sigma_р \approx \sigma_G$, получается, что $G_к$ с повышением температуры уменьшается, тогда как известно, что механические потери полимера при этом возрастают. Несоответствие объясняется тем, что механизм разрушения является термофлуктуационным, а не атермическим. Линейно понижающаяся температур-

ная зависимость прочности следует из уравнения долговечности термофлуктуационной теории прочности.

Рассматривая механические потери при разрушении как проявление реологических свойств твердых тел, Бикерман [4.75, 4.76] ввел понятие о реологии разрушения. По Бикерману, характеристическая энергия разрушения $G_к$ равна половине работы, затрачиваемой на растяжение тонкого слоя материала в сечении микротрещины единичной площади до удлинения $\delta_к$, соответствующего теоретической прочности σ_m ($G_к = 0{,}25\,\delta_к\sigma_m$). Если δ_0 — толщина слоя, то по закону Гука $\delta_к = \sigma_m\delta_0/E$. Для неорганических стекол $G_к = (1 \div 3)\,10^{-4}$ Дж/см². Если принять, что $\sigma_m = 10$ ГПа, то $\delta_0 \approx 10^{-7} \div 10^{-6}$ мм. Бикерман отмечает, что характеристическая энергия разрушения может быть больше свободной поверхностной энергии также вследствие того, что стенки трещины не являются идеально гладкими; он вводит понятие о механических потерях, аналогичных поверхностным потерям третьего вида и впервые рассмотренных в работе [4.70] в 1960 г. Часто полагают, как замечает Бикерман, что при упругих деформациях не происходит никакого выделения или поглощения энергии. Поэтому разность между идеальной энергией разрушения $G_к$ и свободной поверхностной энергией связывают с пластической деформацией. В действительности только обратимые термодинамические процессы в упругих телах не связаны с переносом тепла. При любом необратимом процессе, даже если он происходит в пределах упругой зоны, происходит выделение или поглощение тепла.

Трещина начинает расти со скоростью, отличной от нуля, при условии, если перенапряжение σ_* в ее вершине превышает σ_G^*. Чем выше значение σ_* по сравнению с σ_G^*, тем больше скорость роста трещины. Этот вывод подтверждается работами Шенда [4.18], который по экспериментальным данным, пользуясь формулами Нейбера для коэффициентов концентрации напряжения, рассчитал для некоторых стекол значения перенапряжений, при достижении которых разрушение начинает происходить с большой скоростью. Эти значения в два-три раза превышают теоретическую прочность тех же стекол. Таким образом, из анализа термодинамики разрушения следует только то, что при $\sigma = \sigma_G$ возможен рост микротрещины; это условие является необходимым, но не достаточным. Чтобы произошел разрыв связи, надо, чтобы выполнялось условие $\sigma > \sigma_G$ (или в вершине микротрещины $\sigma_* > \sigma^*_G$). Только в этом случае микротрещина будет расти. Поэтому критерием разрушения в отсутствие флуктуаций является условие $\sigma = \sigma_к$. Если $\sigma = \sigma_G$, для разрыва связей и роста трещины необходимо приложить дополнительное растягивающее напряжение, равное $\sigma_к - \sigma_G$. При наличии тепловых флуктуаций каждая связь через некоторое время ожидания (тем меньше, чем больше напряжение $\sigma > \sigma_G$ и чем выше температура) будет необратимо рваться, а трещина расти. При σ_G время ожидания равно бесконечности, а вероятность необратимого разрыва связи равна нулю, и трещина будет находиться в покое. Следовательно, σ_G есть пороговое безопасное напряжение, при котором скорость процесса разрушения становится равной нулю. В отсутствие тепловых флуктуаций (низкие температуры) при $\sigma_G < \sigma < \sigma_к$ связи могут рваться, если работает туннельный механизм перехода атомов через потенциальный барьер [4.77, 4.78]. Но рассмотрение этого механизма выходит за рамки механики разрушения.

Таким образом, при бесфлуктуационном механизме хрупкого разрушения критерий Гриффита σ_G не может служить критерием разрушения. Критерием разрушения является условие $\sigma_к = U_0/\gamma$, где U_0 — энергия активации и γ — структурный коэффициент в уравнении долговечности Журкова, причем $\sigma_к > \sigma_G$. При $\sigma = \sigma_G$ для разрыва связей, обеспечивающего бесконечно медленный рост трещины, необходима кинетическая энергия, поставляемая тепловыми флуктуациями, которая после разрыва связей рассеивается в виде тепла Q_3 (поверхностные потери). Рассчитаем эту величину для органического стекла ПММА (полиметилметакрилата). При $\sigma = 0$ энергия разрыва связей, рассчитанная на единицу площади поверхности, равна $\alpha_* = 0{,}5\,NU_0$. Число химических связей N, разрыв которых приводит к возникновению двух единичных площадок трещины, равно $N = 1/s_0$, где s_0 — поперечное сечение, приходящееся на одну рвущуюся цепь; $s_0 = \lambda^2$, а $\lambda = 3\,\lambda_0$ (рвется в среднем каждая третья полимерная цепь). Для ПММА $\lambda_0 = 0{,}4$ нм, поэтому $N = 2 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$, и при $U_0 = 138$ кДж/моль $\alpha_* = 2{,}3 \cdot 10^{-5}$ Дж/см². Согласно [4.79, 4.80], $\alpha = 0{,}4 \cdot 10^{-5}$ Дж/см² и, следовательно, $Q_3 = 1{,}9 \cdot 10^{-5}$ Дж/см². Характеристическая энергия разрушения, определенная из опыта для ПММА, равна $4{,}3 \cdot 10^{-2}$ Дж/см², что существенно превышает рассчитанное значение α_*.

4.13. Роль динамических потерь и временная зависимость прочности при атермическом процессе разрушения

При определенных условиях (низкие температуры, большие скорости разрушения) тепловые флуктуации не играют существенной роли, и разрыв хрупких тел идет по атермическому механизму. В этом случае только при напряжениях выше критического ($\sigma_к$) растут микротрещины и твердое тело разрушается. Если пренебречь механическими потерями, то стартовая скорость микротрещин при переходе напряжения через значение $\sigma_к$ сразу становится большой, приблизительно равной скорости распространения поперечных упругих колебаний в твердом теле. Если же учесть рассеяние упругой энергии, зависящее от скорости роста трещины, то предельная критическая

скорость будет достигнута не при $\sigma_к$, а при значительно большем напряжении, строго говоря, бесконечном.

Рассмотрим идеально хрупкое тело, у которого при разрушении наблюдаются механические потери [1.3] в основном двух видов: а) рассеяние упругой энергии при разрыве связей в вершине трещины (потери третьего вида); б) динамические потери — переход упругой энергии в кинетическую энергию раздвижения стенок трещины, которая затем рассеивается в тепло (потери второго вида). Деформационными релаксационными потерями (потери первого вида), которые для хрупких тел малы, пренебрегаем. Поверхностные потери не зависят, а динамические потери, как показано, например, Моттом [4.81] и Бейтесоном [4.82], зависят от скорости роста трещины. При $\sigma_к$ стартовая скорость микротрещины v_s и динамические потери равны нулю; при $\sigma > \sigma_к$ стартовая скорость резко увеличивается, согласно уравнению Бейтесона:

$$v_s = \frac{v_0}{\sqrt{2(1+\mu)}}\left[1-\left(\frac{\sigma_к}{\sigma}\right)^2\right]^{1/2} \qquad (4.36)$$

где v_0 — скорость поперечных упругих волн в твердом теле; μ — коэффициент Пуассона.

Как видно из уравнения (4.36), при $\sigma \geqslant \sigma_к$ стартовая скорость микротрещины возрастает от нуля до предельного значения $v_\infty = v_0/\sqrt{2(1+\mu)}$ при $\sigma \to \infty$. Численные расчеты приводят к значениям v_∞, весьма близким к опытным. Так, для кварцевого стекла $v_0 = 3510$ м/с, $\mu = 0{,}17$ и, следовательно, $v_\infty = 2290$ м/с, тогда как по измерениям Шардина наибольшая наблюдаемая скорость равна 2155 м/с.

В дальнейшем для сравнения различных теорий временной зависимости прочности мы используем результаты расчетов, выполненных для ПММА при 253 К. Для ПММА модуль Юнга $E = 4{,}0$ ГПа, а коэффициент Пуассона $\mu = 0{,}3$ (исходя из этих данных, модуль сдвига G составляет 1,5 ГПа). Отсюда следует, что скорость поперечных упругих волн $v_0 = (G/\rho)^{1/2} = 1100$ м/с. Следовательно, предельное значение стартовой скорости (при $\sigma \to \infty$) составляет $v_\infty = 700$ м/с, что хорошо согласуется с данными [4.67] по максимальной скорости разрушения (700—800 м/с).

Зависимость скорости роста микротрещин от напряжения должна приводить к временной зависимости прочности даже при атермическом механизме разрушения. По мере роста краевой микротрещины в глубь образца напряжение σ' в еще не разрушенном поперечном сечении постепенно возрастает, если растягивающая нагрузка в процессе опыта сохраняется постоянной. Одновременно возрастает скорость роста трещины v, начиная от стартовой v_s и кончая предельной v_∞, в соответствии с уравнением (4.36), в котором σ теперь должно быть заменено на σ', а v_s на v. Связь между этими напряжениями для тонкой полоски задается уравнением $\sigma' = \sigma/(1 - l/L)$, где

l — длина растущей трещины; L — ширина полоски. Временная зависимость прочности может быть найдена из следующего уравнения:

$$\tau = \int_0^L \frac{dl}{v} = \tau_\infty \frac{\sigma}{\sigma_к} \arcsin\frac{\sigma_к}{\sigma} \qquad (4.37)$$

где τ — долговечность при данном растягивающем напряжении $\sigma \geqslant \sigma_к$, а $\tau_\infty = L/v_\infty$.

Так как наиболее типичные размеры образцов, применяемых в исследованиях долговечности, составляют несколько миллиметров, то для конкретных расчетов примем $L = 3$ мм. Кроме того, для упрощения расчетов начальной длиной микротрещины как малой величиной мы пока пренебрегаем и нижний предел интегрирования полагаем равным нулю.

Уравнение (4.37) описывает атермическую временную зависимость прочности идеального хрупкого материала. Зависимость τ от σ очень слабая: при $\sigma < \sigma_к$ долговечность равна бесконечности, при $\sigma \to \infty$ она стремится к значению $\tau_\infty = 4{,}3 \cdot 10^{-6}$ с, а при $\sigma = \sigma_к$ она равна $0{,}5\,\pi\tau_\infty$. Как видно, долговечность уже при $\sigma = \sigma_к$ чрезвычайно мала, а затем при увеличении σ еще немного уменьшается. Таким образом, при атермическом механизме разрушения хрупкого материала существенной временной зависимости прочности нет. Следовательно, наблюдаемая сильно выраженная временная зависимость хрупкой прочности полимеров объясняется другим механизмом разрушения.

Обзор теорий распространения трещин в хрупких и квазихрупких телах был сделан Баренблаттом [4.83] и Эрдоганом [4.84]. Рассматривался динамический аспект проблемы с точки зрения механики сплошной среды и классической термодинамики. Теоретический анализ показал, что в упругом теле скорость роста трещины нормального разрыва или поперечного сдвига не может превышать скорость v_R распространения поверхностных волн Рэлея, составляющую 0,8—0,9 от скорости поперечных волн v_0. Однако в особых случаях (действие излучения лазера) трещину ведет ударная волна, и тогда скорость ее роста лежит в сверхзвуковом диапазоне [4.85].

4.14. Временная зависимость прочности с позиций механики разрушения

Для полимеров в хрупком состоянии, моделируемых упругим твердым телом, механика разрушения предсказывает отсутствие временно́й зависимости прочности при напряжениях, меньших $\sigma_к$, очень слабую временну́ю зависимость выше $\sigma_к$, обусловленную влиянием динамических инерциальных эффектов.

7—1926

Только физика разрушения может объяснить временну́ю зависимость хрупкого разрыва. Однако квазихрупкое разрушение, согласно механике разрушения вязкоупругих тел, характеризуется временны́ми эффектами [4.2, 4.3, 4.6, 4.7]. Одна из типичных теорий временно́й зависимости прочности в линейно вязкоупругой среде развита в работе [4.86].

В качестве модели разрушения выбрана модель Леонова — Панасюка. В этой модели растягивающие напряжения не могут превосходить некоторого значения σ_n, которое, очевидно, следует интерпретировать как предельную прочность материала. При такой интерпретации σ_n по порядку величины должно приближаться к модулю упругости. У трещины образуется «зона ослабленных связей», представляющая собой поверхность разрыва смещения, на которой нормальное напряжение равно σ_n. Разрыв нормальной компоненты смещения не превосходит некоторой величины $\delta_к$. Там, где этот разрыв превосходит $\delta_к$, образуется свободная трещина. В рамках этой модели разрушения рассмотрена для вязкоупругой среды плоская задача в поведении тела с изолированной внутренней трещиной длиной l_0 под действием растягивающего напряжения σ. Задача решается в квазистатической постановке, т. е. движение предполагается настолько медленным, что инерционными членами в уравнении движения и динамическими потерями можно пренебречь. Процесс считается протекающим «мгновенно», если время протекания этого процесса мало по сравнению со временем релаксации для данной вязкоупругой среды, хотя скорость роста трещины при этом может быть малой по сравнению со скоростью распространения упругих волн в этой среде.

Решение рассматриваемой задачи дает такое же распределение напряжений, как и решение соответствующей плоской задачи теории упругости. Явная зависимость напряжения от времени после приложения нагрузки отсутствует, но учитывается неявно через параметр длины трещины. Так, в первый момент мгновенно устанавливается распределение напряжений, отвечающее начальной длине трещины. Одновременно возникает поле смещений, определяемое распределением напряжений и податливостью среды. Дальнейшие события развиваются в зависимости от величины приложенного напряжения и свойств среды.

Если мгновенная податливость или приложенное напряжение достаточно велики, чтобы мгновенно возникающий разрыв смещения на границе между свободной трещиной и зоной ослабленных связей оказался больше или равен $\delta_к$, то происходит быстрое разрушение твердого тела, и квазистатического решения, удовлетворяющего условию у края трещины, не существует. Таким образом, выделяется класс упруговязких тел, у которых мгновенная податливость равна нулю. У таких тел, которые можно условно назвать телами типа Кельвина — Фойхта, мгновенного разрушения не происходит ни при каком

напряжении, меньшем σ_n, т. е. сопротивление разрушению таких тел равно предельной прочности.

Если приложенное напряжение меньше σ_n (при данной длине трещины), то трещина в течение некоторого времени остается неподвижной. При этом в каждой точке напряжения постоянны, а перемещения возрастают пропорционально функции податливости. Могут реализоваться два случая. Если длительная податливость (т. е. значение функции податливости при $t \longrightarrow \infty$) и приложенное напряжение достаточно малы, то трещина будет оставаться неподвижной как угодно долго и тело вообще не разрушится. Максимальное значение напряжения, удовлетворяющее этому условию, можно назвать безопасным напряжением σ_0. Таким образом, выделяется еще один класс вязкоупругих тел, которые можно назвать телами максвелловского типа, их длительная податливость бесконечна, т. е. они ведут себя при больших временах наблюдения как вязкие жидкости. Для этих тел безопасное напряжение равно нулю, т. е. тела максвелловского типа разрушаются через какое-то время при сколь угодно малых нагрузках.

При значениях приложенного напряжения, лежащих между безопасным и критическим, в некоторый момент времени трещина начинает расти. Из условия разрушения получается нелинейное интегральное уравнение, определяющее закон движения. Это уравнение решить чрезвычайно трудно, но практически наиболее важным является случай, когда нагрузка пренебрежимо мала по сравнению с σ_n. Это естественно, так как разрушение тел с трещиной обычно происходит при напряжениях, значительно меньших предельной прочности. Поэтому достаточно изучить асимптотику при малых значениях σ/σ_n, когда интегральное уравнение преобразуется в обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка, связывающее скорость роста трещины с ее длиной. Трещина растет с конечной скоростью до некоторой критической длины, когда скорость роста становится бесконечной, и происходит мгновенное разрушение. Этого не бывает у тел кельвиновского типа, для которых каждому конечному размеру трещины отвечает конечная скорость ее роста. Однако и в этом случае длина трещины возрастает до бесконечности за конечное время. Назовем время, необходимое для того, чтобы трещина достигла критической длины, временем разрушения. Тогда, проинтегрировав дифференциальное уравнение, можно (при фиксированной длине начальной трещины) построить кривую зависимости времени разрушения от приложенного напряжения. Эту кривую можно интерпретировать как кривую длительной прочности тела с трещиной.

Дифференциальное уравнение, описывающее рост трещины, интегрируется в общем случае, но его интеграл не выражается в элементарных функциях даже для стандартного линейного тела. Элементарное решение было получено для плоской де-

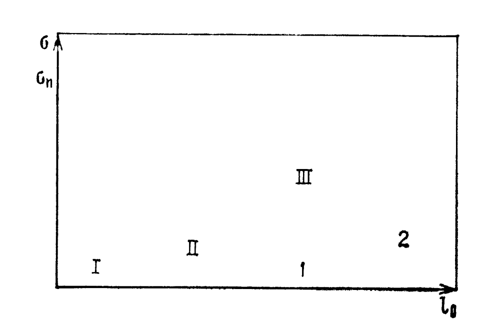


Рис. 4.21. Диаграмма прочностных состояний упруговязкого тела:
1 — кривая безопасного напряжения σ_0;
2 — кривая критического напряжения $\sigma_к$;
I — область безопасных нагрузок;
II — область временной зависимости прочности;
III — область мгновенного (критического) разрушения.

формации несжимаемого тела. Кривые длительной прочности были рассчитаны для стандартного линейного тела, частными случаями которого являются тела Кельвина и Максвелла.

Результаты расчета схематически представлены на диаграмме σ—l_0 (рис. 4.21). Кривая *1* соответствует безопасным нагрузкам. При меньших нагрузках (область *I*) трещина остается неподвижной сколь угодно долго. Для тел Максвелла (модель из последовательно включенных упругого и вязкого элементов) кривая *1* совпадает с осью абсцисс, и область безопасных нагрузок исчезает. Для тел Кельвина — Фойхта (модель из параллельно включенных упругого и вязкого элементов) критическое напряжение равно σ_n независимо от длины трещины l_0. Кривая *2* соответствует критическим напряжениям $\sigma_к$. Если напряжение $\sigma=\sigma_к$, то раскрытие трещины сразу становится равным $\delta_к$, и разрушение происходит мгновенно. Такому критическому характеру разрушения соответствует область *III* (область критических нагрузок).

Временны́е эффекты прочности наблюдаются в области *II*. В этой области в начальный момент скачок смещения δ_0 будет меньше $\delta_к$, и трещина в течение некоторого времени останется неподвижной. Под действием нагрузки трещина постепенно раскрывается и при достижении значения $\delta_к$ начинает продвигаться. При этом на конце трещины выполняется условие $\delta=$ $=\delta_к$, а скорость продвижения трещины будет тем больше, чем больше напряжение, приложенное к образцу. При $\sigma=\sigma_0$ трещина растет со скоростью $v \longrightarrow 0$, а при $\sigma=\sigma_к$ — с критической скоростью $v_к$. Зависимость времени разрушения τ от напряжения описывается сложным выражением и рассчитывается, как правило, численными методами с применением ЭВМ.

Таким образом, и в рамках нелинейной классической механики разрушения временна́я зависимость прочности отсутствует в хрупком состоянии и появляется только в квазихрупком или вязкоупругом состоянии.

Другие аналогичные теории временно́й зависимости прочности вязкоупругих тел подробно рассмотрены в ряде монографий [4.1—4.7]. Феноменологически можно описать временну́ю зависимость прочности и при хрупком разрыве, если ввести представление о накоплении под нагрузкой внутренних напряжений, природа которого недостаточно ясна. В этом случае хрупкий разрыв рассматривается как конечный результат возникновения и развития дефектов материала под нагрузкой. Рост дефектов вызывает постепенное уменьшение «живого» сечения образца и, следовательно, увеличение напряжения, происходящее до тех пор, пока не будет достигнуто критическое значение $\sigma_к$ и не наступит разрыв.

Накопление дефектов характеризуют степенью повреждаемости ψ $(0\leqslant\psi\leqslant 1)$. В начальный момент времени $\psi=\psi_0\ll 1$, а затем ψ увеличивается, достигая критического значения $\psi_к$, при котором наступает разрыв. Эти представления близки к представлениям Журкова (см. гл. 2) о термофлуктуационном механизме разрыва перенапряженных полимерных цепей в объеме материала. Следует отметить, что для хрупкого разрушения такой механизм маловероятен, так как согласно статистической природе прочности в материале имеется наиболее опасная микротрещина, которая и будет играть определяющую роль в разрыве. Ее рост опередит рост всех других микротрещин. Поэтому скорее всего механизм разрушения, включающий стадию накопления внутренних повреждений, имеет место при квазихрупком разрушении и играет важную роль при нехрупком разрушении и растрескивании полимеров, сопровождающемся появлением крейзов.

4.15. Учет квантовомеханических явлений в механике разрушения полимеров

По мере развития науки о прочности твердых тел между механикой и физикой разрушения постепенно увеличивался разрыв. Физики в основном стали заниматься физической кинетикой разрушения и механизмами разрушения на атомном и молекулярном уровнях, а механики — разрушением на макроуровне, причем центральное место заняла математическая теория трещин.

Вопрос о взаимосвязи двух подходов разрабатывался автором (см. гл. 6). Попытка объединения идей физики и механики разрушения в теории прочности полимеров была сделана также Салгаником [4.87—4.90]. Так, в физике разрушения и кинетической концепции Журкова (см. гл. 2) считается, что разрыв химических связей в твердом теле происходит под действием тепловых флуктуаций. При этом используются представления классической физики и средняя энергия тепловых флуктуаций принимается равной kT. Между тем это не всегда справедливо из-за квантовых эффектов, которые начинают проявляться при температурах порядка дебаевской $\theta_D=h\nu_0/k=$

$=h/(k\tau_0)$, где $\nu_0=1/\tau_0$ — характерная частота колебаний атомов, а τ_0 — период колебаний ($\tau_0=10^{-12}\div10^{-13}$ с). Для полимеров θ_D лежит в пределах 50—500 К. При $T<\theta_D$ наиболее энергоемкие (высокочастотные) степени свободы не возбуждаются, и среднюю энергию флуктуаций надо вычислять с учетом квантовых эффектов.

Салганик использовал простейшую модель полимера [4.87] и рассматривал совокупность длинных молекул, связи между которыми (межмолекулярные связи) значительно менее прочны, чем химические связи в них. Тем не менее вследствие большой длины молекул и их перепутанности разрыв макрообразца происходит вследствие разрыва самих этих молекул (химических связей), причем определяющими для прочности являются сегменты молекул, ориентированные в направлении приложенного напряжения. Межмолекулярные связи влияют на распределение напряжений по сегментам, т. е. на величину среднего растягивающего напряжения σ каждого сегмента, но в первом приближении не влияют на возбуждаемые флуктуациями случайные напряжения в сегменте, связанные с продольными колебаниями, которые считаются главной причиной разрывов. Средняя амплитуда случайных напряжений σ_s мала по сравнению с прочностью сегмента σ_n, однако в сумме с внешним напряжением при достаточно высоком его уровне может превзойти σ_n с ощутимой вероятностью. При этом вероятностью восстановления уже разорванных связей можно пренебречь. Чтобы выделить главный квантовый эффект, сегмент считают сплошным линейно-упругим стержнем, не имеющим дефектов.

Напряжение σ_s в таком стержне представляется наложением стоячих волн с амплитудами, удовлетворяющими уравнениям гармонических осцилляторов с частотами $\omega_j=j\pi c_*/H$, где c_* — скорость звука, H — длина стержня, $j=1, 2, ..., N$. Величину N, как и в интерполяционной теории Дебая, выбирают равной числу элементов стержня, представляющих отдельные атомы или группы атомов, участвующие в продольных колебаниях как целое. Переходя к квантовому описанию системы осцилляторов и вычисляя корреляционную функцию $K(x, \tau)$, находим:

$$K(x, \tau)=\frac{k\theta_D E}{2NV}\sum_{j=1}^{N} j \operatorname{cth}\frac{\hbar\omega_j}{2kT}\cos(\omega_j\tau)\cos^2\left(\omega_j\frac{x}{c_*}\right) \quad (4.38)$$

где $\theta_D=\hbar\omega_N/k$ — температура Дебая; $\hbar=h/2\pi$ (h — постоянная Планка); x — координата вдоль оси стержня (стержень считается тонким); $V=vN$ — объем стержня.

Это выражение получено в предположении, что концы стержня жестко закреплены. Здесь модуль упругости E имеет порядок энергии связи в цепи (примерно 200 кДж/моль — см.

табл. 2.1), деленной на объем одного элемента v, который можно отождествить с флуктуационным объемом $v_A=1{,}6\cdot10^{-20}$ мм^3 (см. табл. 2.4), и приблизительно равен 21 ГПа. Соответственно $c_*=4$ км/с (при плотности около 1 г/см^3).

Плотность вероятности $\rho(\sigma_s)$ задается нормальным законом с дисперсией $D=K(x, 0)$.

Из анализа уравнения (4.38) следует, что среднее время жизни стержня с момента приложения напряжения, т. е. долговечность, при $(\sigma_n-\sigma)^2\gg D$ равно:

$$\tau=\tau_0\left[\frac{2\pi v_A(\sigma_n-\sigma)^2}{kTEf(\theta_D/T)}\right]^{1/2}\exp\frac{(\sigma_n-\sigma)^2 v_A}{2kTEf(\theta_D/T)};\qquad f\frac{\theta_D}{T}=\frac{\theta_D}{2TN^2}\sum_{j=1}^{N} j \operatorname{ctg}\frac{j\theta_D}{2TN} \quad (4.39)$$

В классическом случае $\theta_D/T<1$ и $f(\theta_D/T)\approx1$. Такое же уравнение было получено в работе [4.91] для термофлуктуационного распада полимерной цепи. При учете квантовых эффектов оно сохраняет смысл лишь до тех пор, пока можно говорить об однозначной связи флуктуаций энергии и механического напряжения (условие квазиклассичности). При более низких температурах напряжение, по-прежнему сохраняя смысл меры взаимного удаления частиц, не может служить мерой прочности. При $\sigma\ll\sigma_n$ из (4.39) следует, что энергия активации линейно уменьшается с увеличением σ, при этом роль энергии активации U_0 химической связи играет максимальная упругая энергия, которая может быть запасена в объеме v одного элемента стержня: $v\sigma_n^2/2E$. Отсюда при $T>\theta_D$ получается результат, соответствующий формуле Журкова.

Из квантового подхода Салганика к процессу разрушения следует, что при температурах ниже температуры Дебая тепловым движением не возбуждаются высокочастотные колебания, но возбуждаются нормальные колебания (фононы) с большей длиной волны и с меньшей частотой, для которой $\theta_D<T$. По данным ИКС частота валентных колебаний (атома в С—С-связи) в полимерах равна $\nu_0=3{,}3\cdot10^{13}$ с$^{-1}$, а период колебаний $\tau_0=3\cdot10^{-14}$ с. Этой частоте отвечает дебаевская температура $\theta_D=1600$ К. При обычных для полимеров температурах эти колебания практически не возбуждаются. Фонон с меньшей частотой $\nu_*<\nu_0$ имеет меньшую θ_D. Например, фонон с длиной волны, равной длине цепочки из 10 атомов углерода, имеет частоту $\nu_*=0{,}1\ \nu_0$ и соответствующую температуру Дебая $\theta_D=160$ К (-110 °С), что ниже обычного интервала исследований прочности полимеров. Это колебание, захватывающее 10 атомов, следовательно, возбуждается в этой области температур и характеризуется наибольшей возбуждаемой частотой и наименьшим периодом колебаний $\tau_*\approx10\tau_0=3\cdot10^{-13}$ с.

В гл. 2 была рассмотрена фононная теория разрыва полимерной цепи и введено понятие о дилатоне как малом отрезке цепи с растянутыми связями. Возможно, дилатон следует рас-

сматривать как участок, сравнимый с длиной пробега фонона с максимальной частотой ν_* для температурной области (—100, +200 °C), характерной для полимеров. В нашем случае дилатон охватывает участок цепи с 10 углеродными атомами. Наиболее растянутая связь С—С находится в пределах дилатона, где, вероятней всего, она и рвется. Отсюда флуктуационный объем v_A (объем элемента v) остается равным рассчитанному в гл. 2 (см. табл. 2.4).

Итак, в гл. 4 рассмотрены принципы и методы линейной и нелинейной механики разрушения твердых тел и полимеров в хрупком, квазихрупком и нехрупком (вязкоупругом) состояниях. Эти три прочностных состояния у аморфных полимеров реализуются ниже температуры стеклования T_c, а у кристаллических — ниже температуры плавления T_s и разделяются температурой хрупкости $T_{хр}$ и температурой квазихрупкости $T_{кхр}$. В каждом прочностном состоянии трещины имеют свою специфику, которая отражена в названиях трех типов трещин: хрупкая, квазихрупкая и трещина «серебра», или крейз.

Понятие о типах трещин и их роли в процессах разрушения является фундаментальным в механике разрушения. Однако классическая механика разрушения не объясняет временну́ю зависимость прочности твердого тела в хрупком состоянии вследствие ограниченности механического подхода, не принимающего во внимание атомное строение полимера и термофлуктуационный механизм разрыва химических и других связей, т. е. физику разрушения. Только в случае проявления вязкоупругости (выше $T_{хр}$) классическая нелинейная механика разрушения описывает временны́е эффекты прочности.

Термодинамика разрушения, исходящая при анализе процесса разрушения из первого начала термодинамики, использует энергетический критерий разрушения. Анализ с точки зрения термодинамики и физики разрушения широко известной теории и критерия разрушения Гриффита приводит к заключению, что пороговое напряжение σ_G Гриффита не является критерием разрушения, а по физическому смыслу представляет собой безопасное напряжение σ_0. Этот вывод является одним из результатов подхода, объединяющего механику, термодинамику и физику разрушения в единую теорию прочности полимеров. Учет Салгаником квантовых эффектов в механике разрушения полимеров привел к уравнению долговечности, совпадающему при разумных допущениях с уравнением Журкова.

Далее (в гл. 5 и 6) будут рассмотрены экспериментальный (кинетическая концепция прочности) и теоретический аспект физики прочности полимеров (термофлуктуационная теория прочности реальных полимеров, построенная с учетом понятий и с использованием методов механики разрушения).

5 ФИЗИКА РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Физика разрушения твердых тел на первое место при рассмотрении механизма прочности выдвигает тепловое движение. По Журкову [2.5, 2.6, 5.1], тепловое движение, мерой которого служит температура, является основным фактором, определяющим кинетику разрушения твердых тел. Роль теплового движения отмечалась Смекалем [1.3], Регелем [5.2], Гулем с сотр. [2.3] и автором монографии [5.3], причем Журков, Регель и др. считали ведущим процессом разрушения термофлуктуационный разрыв химических связей в твердых телах, а Гуль — разрыв межмолекулярных связей в полимерах.

В этой главе излагается экспериментальная физика разрушения, базирующаяся на кинетическом подходе к разрушению твердых тел; основоположником ее является академик С. Н. Журков.

В физике разрушения главное внимание обращается на атомно-молекулярный механизм процесса разрушения, и разрыв рассматривается как конечный результат постепенного развития и накопления микроразрушений или как процесс развития микротрещин на молекулярном уровне. Основным фактором, определяющим процесс, при этом подходе считается тепловое движение, приводящее к флуктуациям кинетической энергии атомов. Выяснение природы термофлуктуационных процессов и установление зависимости скорости процесса разрушения и долговечности твердых тел от температуры, напряжения и других факторов составляют современную задачу физики разрушения.

5.1. Флуктуации теплового движения в полимерах

Средняя кинетическая энергия колебательного движения атомов пропорциональна kT, где k — постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура. В действительности в каждый данный момент времени частицы твердого тела имеют различные кинетические энергии и так же, как и в газе, распределение по скоростям является распределением Максвелла. В результате в любом твердом теле, включая полимер, всегда име-

ются частицы с большими энергиями, достаточными, чтобы разорвать связь между ними. При низких температурах число таких частиц ничтожно мало, а при высоких уже существенно.

В процессе теплового движения распределение энергии по отдельным частицам все время меняется. Поэтому кинетическая энергия отдельной частицы, например атома в полимерной цепи, с течением времени меняется, достигая в некоторые отрезки времени достаточно больших значений, чтобы разорвать химическую связь. Отклонения кинетической энергии частиц от среднего значения называют флуктуациями.

Согласно классической физике, в системе гармонических осцилляторов распределение по энергии подчиняется статистике Больцмана:

$$W(E, T) = \frac{dn}{N} \frac{1}{dE} = \frac{1}{kT} e^{-E/kT}$$

где $W(E, T)$ — функция распределения частиц по энергии (точнее, плотность вероятности распределения); N — число частиц в системе; dn — число частиц с энергией от E до $E+dE$.

Функция $W(E, T)$ нормирована; условие нормировки $\int_0^\infty W(E, T)dE=1$. Число активированных частиц, преодолевающих потенциальный барьер U, равно

$$n_A = N \int_U^\infty W(E, T)\, dE = Ne^{U/kT}$$

Так как $n_A/N=\tau_0/\tau$, где τ — время ожидания флуктуации, а τ_0 — время одной попытки преодолеть барьер, то

$$\tau = \tau_0 e^{U/kT} \qquad (5.1)$$

Это уравнение Больцмана — Аррениуса применимо и к разрыву химических связей в полимерах (см. гл. 2), если считать τ_0 равным периоду колебания атомов в полимерной цепи, а τ — времени ожидания разрыва определенной связи.

5.2. Уравнение долговечности Журкова

Формула (5.1) может быть применена к твердым телам со следующими оговорками: она верна либо в отсутствие напряжения ($U=U_0$), либо при напряжении столь малом, что его влиянием на энергию активации можно пренебречь. Последнее условие часто применимо к слабо напряженным связям в объеме полимера, на которые действует равномерно распределенная внешняя нагрузка. К этому случаю обычно относятся процессы термодеструкции под напряжением. В других случаях необ-

Рис. 5.1. Долговечность ПММА при различных температурах по данным Журкова:
1 — минус 23 °C;
2 — 18;
3 — 50;
4 — 70 °C.

ходимо учитывать влияние больших напряжений, которые наблюдаются в местах концентрации напряжений. Напряжение, действующее на связь, становится столь велико, что оно влияет на энергию активации, снижая ее. Время ожидания флуктуации уменьшается и в формуле (5.1) U следует записать в виде: $U=U_0-f(\sigma)$. По данным Журкова с сотр. [5.4], приближенно можно считать, что $f(\sigma)=\gamma\sigma$, где γ — так называемый структурный коэффициент, существенно зависящий не только от природы материала, но и от его структуры. Этот результат применим к разрушению полимеров в твердом состоянии (хрупком и квазихрупком) и не применим к разрушению некристаллизующихся эластомеров, для которых $f(\sigma)=0$.

Уравнение долговечности, предложенное Журковым для твердых тел, имеет следующий вид:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT} \qquad (5.2)$$

где τ_0 — период тепловых колебаний атомов (для полимеров $\tau_0=10^{-12}$—10^{-13} с); U_0 — энергия активации самопроизвольного разрыва полимерных цепей при $\sigma=0$.

Величина U_0 в отличие от коэффициента γ не зависит от физического состояния и надмолекулярной структуры полимера и определяется типом полимера и структурой его полимерных цепей. В работах Журкова с сотр. предэкспонента τ_0 в (5.2) трактуется как период тепловых колебаний атомов в полимерной цепи. В общем случае к твердым полимерам, как будет видно из дальнейшего, такая трактовка предэкспоненты не применима* (см. гл. 6). Основной вывод, который следует из

* *По данным ИКС, для связей С—С* $\tau_0 \approx 3\cdot10^{-14}$ с, *а эксперимент по долговечности полимеров дает* $\tau_0=10^{-11}$—10^{-14} *с, что противоречит трактовке* τ_0 *как периода тепловых колебаний.*

уравнения (5.2), о природе процесса разрушения твердых тел по Журкову заключается в том, что причиной разрушения твердых тел при температурах выше 0 К является тепловое движение, а напряжение лишь увеличивает вероятность разрыва связей и уменьшает вероятность их рекомбинации.

Так как практически всегда уравнение Журкова применяется для полимеров с микротрещинами, то для сравнения с экспериментом мы придадим коэффициентам τ_0 и γ в формуле Журкова (5.2) более широкий смысл, заменив τ_0 на постоянную A, в общем случае не совпадающую с τ_0, и $\gamma \sim \varkappa_0$ на $\gamma \sim \varkappa$, где $\varkappa$ в общем случае равна $\varkappa_0\beta$. Величина $\varkappa_0$ — коэффициент перенапряжения отдельных полимерных цепей в отсутствие микротрещин, вызванного неоднородностью структуры полимера; β — коэффициент концентрации напряжений (в присутствии трещин $\beta > 1$), характеризующий перенапряжение в вершине микротрещин. Для разных полимеров $\varkappa_0$ может быть различным: для полимерного стекла $\varkappa_0 \approx 1$, для полимерных волокон $\varkappa_0 > 1$.

В результате уравнение Журкова (5.2) запишем в форме, которая позволяет сопоставлять уравнение долговечности, не связывая пока трактовку коэффициентов A и γ с определенным физическим смыслом:

$$\tau = A \exp \frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT} \qquad (5.3)$$

где $\gamma \sim \beta$ в случае полимерных стекол и $\gamma \sim \varkappa_0\beta$ в случае полимерных волокон.

В дальнейшем анализ экспериментальных данных, полученных для реальных полимеров с микротрещинами, будет проводиться с привлечением уравнения долговечности в форме (5.3).

Уравнение (5.3) в логарифмической форме имеет вид:

$$\lg \tau = \lg A + \frac{U_0}{2,3kT} - \frac{\gamma}{2,3kT}\sigma \qquad (5.4)$$

В координатах $\lg \tau - \sigma$ это уравнение изображается на графике прямой. Из рис. 5.1 видно, что для органического стекла (ПММА) в интервале температур от $-23\,^{\circ}$C до $+70\,^{\circ}$C действительно наблюдается прямолинейная зависимость. Она характерна и для других твердых тел (рис. 5.2). Долговечность полимерных волокон также подчиняется уравнению (5.3). На рис. 5.3 и 5.4 прямые проведены по методу наименьших квадратов. Из наклона прямых определяется коэффициент γ по формуле

$$\gamma = 2,3kT \operatorname{tg} \alpha \qquad (5.5)$$

где $\operatorname{tg} \alpha = d \lg \tau / d\sigma$ — тангенс угла наклона прямой, взятый по абсолютной величине.

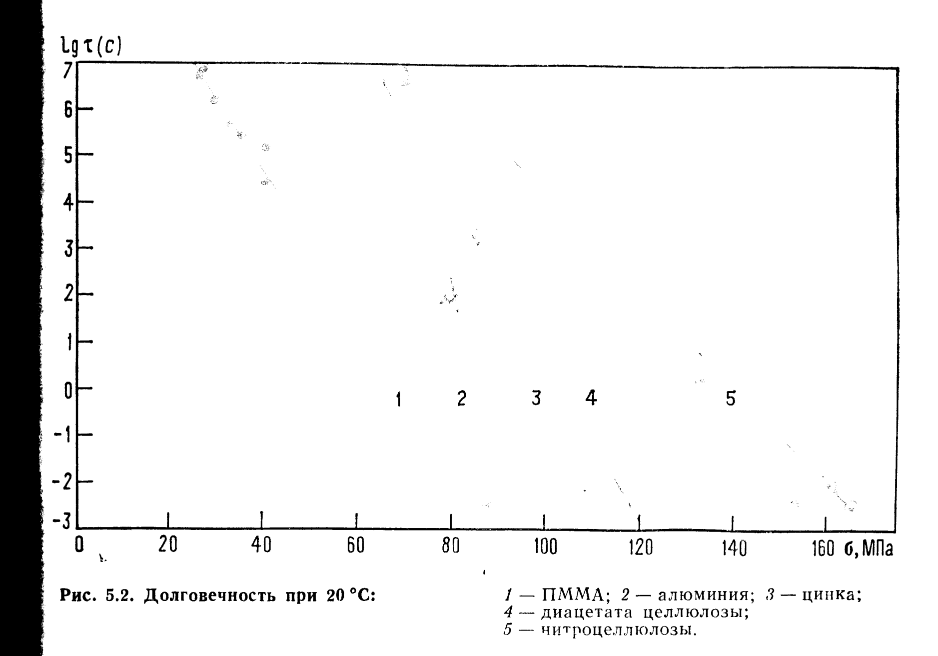


Рис. 5.2. Долговечность при 20 °С: *1* — ПММА; *2* — алюминия; *3* — цинка; *4* — диацетата целлюлозы; *5* — нитроцеллюлозы.

Экстраполяция прямой до оси ординат ($\sigma = 0$) (рис. 5.5) дает значение $\lg \tau^{(0)}$, которое, согласно уравнению (5.3), равно:

$$\lg \tau^{(0)} = \lg A + U_0/2,3kT$$

Отсюда можно найти U_0:

$$U_0 = 2,3kT \lg (\tau^{(0)}/A) \qquad (5.6)$$

Основная ошибка в определении U_0 вызвана неточностью определения предэкспоненты A, которая для полимеров находится в интервале 10^{-11}—10^{-14} с. Эта неопределенность приводит к ошибке в определении U_0, лежащей внутри интервала $\delta U_0/U_0 = \pm 4\%$.

5.3. Физический смысл констант в уравнении долговечности и влияние на них различных факторов

При разработке кинетической концепции Журков с сотр. [2.5, 2.7, 5.1, 5.4] не придавали первостепенного значения микротрещинам (исключение составляют отдельные работы, например [2.6, 5.5]). В работе [2.6] методом скоростной микрокиносъемки исследовалась скорость роста единичных трещин в пленках ацетилцеллюлозы (в хрупком состоянии). Установле-

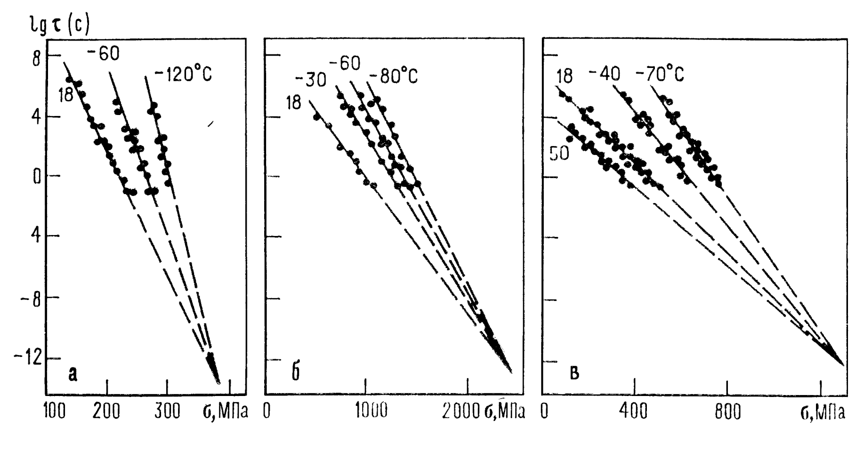


Рис. 5.3. Долговечность полимерных волокон при различных температурах:

а — триацетат целлюлозы; *б* — полипропилен; *в* — полиэтилен.

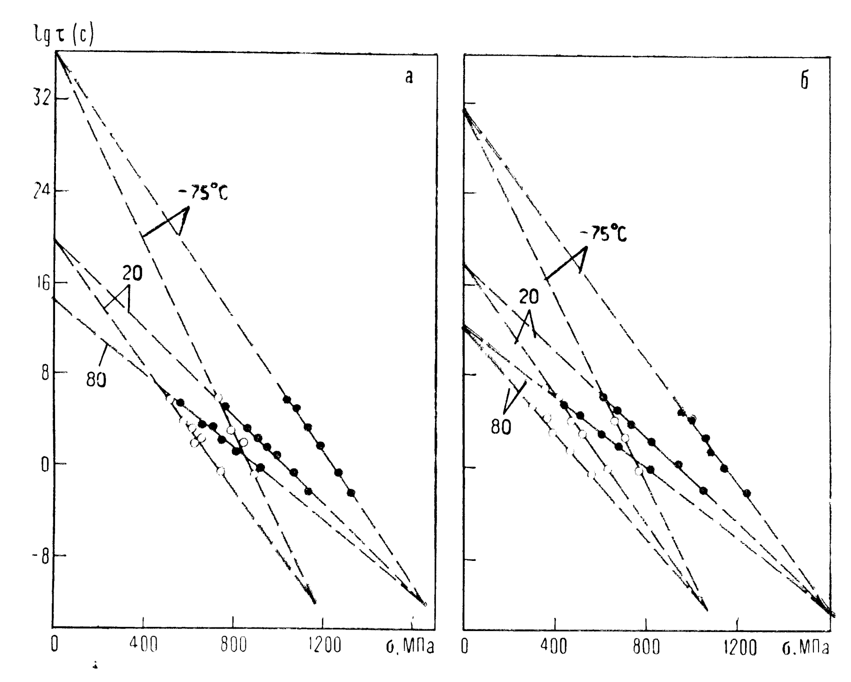


Рис. 5.4. Долговечность при различных температурах:

а — волокон капрона, полученных при четырехкратной (○) и при шестикратной вытяжке (●); *б* — волокон вискозы, полученных при 3,5-кратной (○) и при пятикратной вытяжке (●).

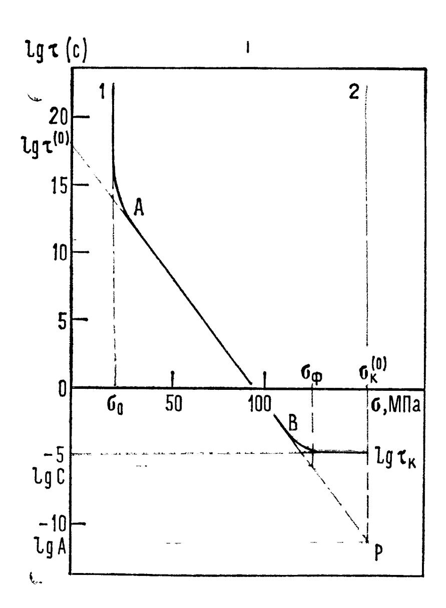


Рис. 5.5. Полная кривая долговечности ПММА при 20 °С начальной краевой микротрещиной длиной 200 нм (образец в виде полоски); *AB* — участок прямой, обычно реализуемый в опытах и соответствующий уравнению Журкова; σ_0 — безопасное, $\sigma^{(0)}_{к}$ — критическое напряжение. Температура: *1* — 20 °С; *2* — 0К.

но, что если в материале имеется начальная микротрещина, то долговечность образца определяется ее ростом, а процессы термофлуктуационного разрушения в объеме материала не играют роли. Уравнение долговечности, полученное авторами, имеет вид (T=const):

$$\tau = (A'/\sigma) \exp(-\varkappa\sigma)$$

где обратная зависимость предэкспоненты от напряжения была предсказана теорией (гл. 6).

Регелем [5.5] методом скоростной киносъемки был исследован процесс разрушения в ПММА выше 293 К, т. е. в квазихрупком состоянии. И в этом случае сделан вывод, что временная зависимость прочности органического стекла в основном определяется закономерностями роста трещин, а не закономерностями возникновения зародышевых трещин. Процесс роста трещин можно разделить на три стадии (рис. 5.6): медленный рост, начинающийся со стартовой скоростью v_s, ускоренный рост и, наконец, быстрый рост трещины с постоянной скоростью $v_к$ (кривая *2*). Для хрупкого разрушения (кривая *1*) участка, подобного участку *BD* на кривой *2*, связанного с локальным повышением температуры в пластической микрообласти в вершине трещины, не наблюдается.

В рассмотренных случаях коэффициент γ в уравнении Журкова (5.2) связывался с перенапряжениями в вершинах микротрещин. В основном же в кинетической концепции рассматривается модель полимера без начальных микротрещин и считается, что если они и есть, то не играют ведущей роли в процессе разрушения. При этом коэффициент γ характеризует отдельные перенапряженные цепи в объеме полимера в наиболее

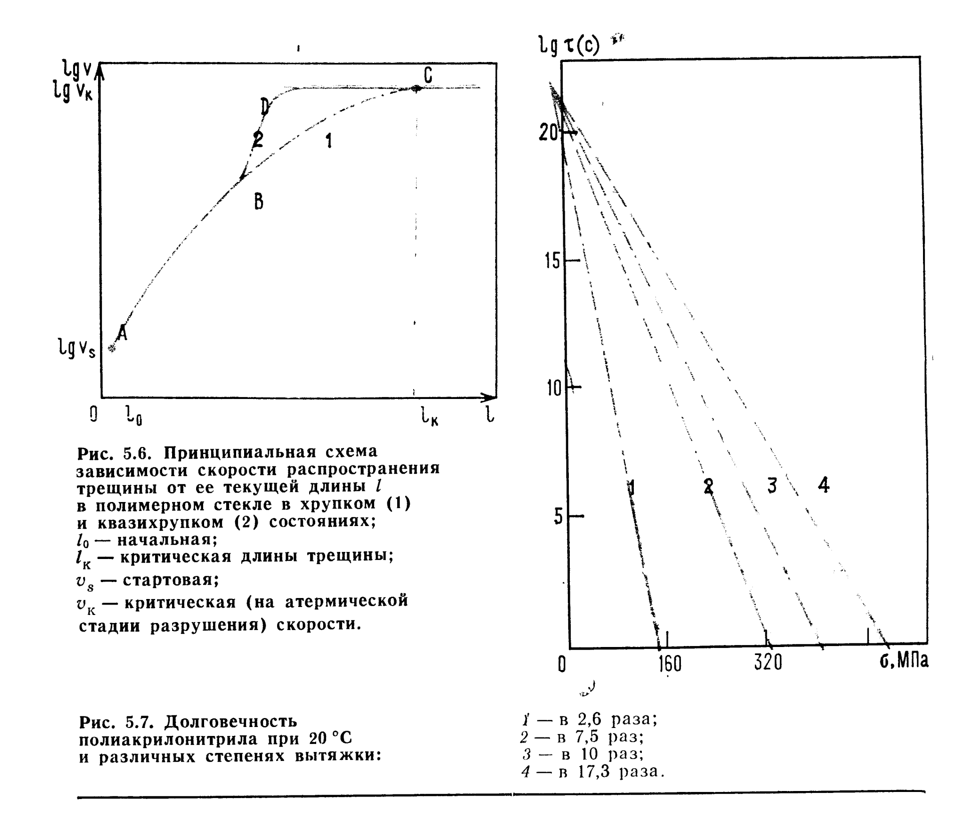


Рис. 5.6. Принципиальная схема зависимости скорости распространения трещины от ее текущей длины l в полимерном стекле в хрупком (1) и квазихрупком (2) состояниях;
l_0 — начальная;
$l_к$ — критическая длины трещины;
v_s — стартовая;
$v_к$ — критическая (на атермической стадии разрушения) скорости.

Рис. 5.7. Долговечность полиакрилонитрила при 20 °С и различных степенях вытяжки:
1 — в 2,6 раза;
2 — в 7,5 раз;
3 — в 10 раз;
4 — в 17,3 раза.

напряженных местах структуры; например, если коэффициент перенапряжения в аморфных участках микрофибрилл волокон равен $\varkappa_0$, то $\gamma \sim \varkappa_0$. Между тем во всех технических материалах еще до приложения нагрузки имеются начальные микроповреждения и микротрещины, могущие стать исходным очагом разрушения. Только в отдельных случаях удается получить образцы полимеров в высокопрочном состоянии, т. е. бездефектные образцы, не имеющие начальных микротрещин.

Так как величины перенапряжения зависят от длины трещин, то γ в уравнении (5.3) будет тем больше, чем больше длина опасной микротрещины. Поэтому γ сильно зависит от степени дефектности материала; γ существенно зависит также от структуры полимера (молекулярной массы, степени ориентации, степени кристалличности, надмолекулярной организации полимера и т. д.).

Влияние молекулярной ориентации на долговечность полиакрилонитрила показано на рис. 5.7. Большей степени ориентации соответствует больший наклон прямой долговечности, т. е. большее значение γ. Данные о влиянии молекулярной ориентации на коэффициент γ приведены на рис. 5.8. В табл. 5.1 приведены значения структурного коэффициента в

уравнении долговечности (5.3) для капрона ($U_0 = 188$ кДж/моль, $A = 10^{-12}$ с).

Для предельно ориентированного состояния в отсутствие микротрещин (бездефектное капроновое волокно) теория [3.6] дает $\gamma_{теор} = 5 \cdot 10^{-23}$ см^3. В неориентированном состоянии полимера флуктуационный объем в три раза больше, чем в предельно ориентированном, где $v_A = 1{,}7 \cdot 10^{-23}$ см^3, поэтому и здесь $\gamma_{теор} \approx 5 \cdot 10^{-23}$ см^3, тогда как эксперимент [5.4] дает значение $129 \cdot 10^{-23}$ см^3. Такое сильное расхождение следует отнести за счет микротрещин с коэффициентом перенапряжения $\varkappa = 26$.

Влияние ориентации и молекулярной массы на прочность полимеров подробнее рассмотрено в обзоре [5.6] и монографии [5.7]. Здесь кратко отметим, что образцы одного и того же полимера с низкой и высокой молекулярными массами отличаются по структуре из-за наличия в полимере с низкой молекулярной массой молекулярных дефектов в виде концов макромолекул, низкой степени ориентации при их вытяжке и других факторов. Температура стеклования полимера с низкой молекулярной массой меньше, чем с высокой, что приводит к изменению механизма разрыва. У первого основную роль играет разрыв межмолекулярных связей, а у второго — разрыв химических связей в полимерных цепях. У полимерных стекол падение прочности с уменьшением M связано не только с увеличением роли сил межмолекулярного взаимодействия, но и с возрастанием хрупкости за счет потери гибкости короткими цепями. Аморфные полимеры с $M = 10 \div 20$ тыс. легко крошатся или дают трещины и их температура хрупкости более высока. Прочность кристаллических полимеров с теми же молекулярными массами выше, чем аморфных.

В связи со сложностью влияния на механизм разрушения таких структурных факторов, как молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение и разветвленность макромолекул, удалось выяснить только качественное влияние этих факторов на прочность и структурный коэффициент γ. Исключение составляет следующий количественный результат. Было

ТАБЛИЦА 5.1. **Значения γ в уравнении долговечности (5.3) для полиамида (капрона)**

Состояние полимера	$\gamma \cdot 10^{23}$, см^3	$\varkappa$
Неориентированное [5.4]	129	26
Ориентированное		
4-кратная вытяжка [5.4]	30,5	18,3
6-кратная вытяжка [5.4]	20,6	12,3
Предельно ориентированное (расчет)		
по Чевычелову [3.5]	10,6	6,2
по Зайцеву [3.6]	5,0	3

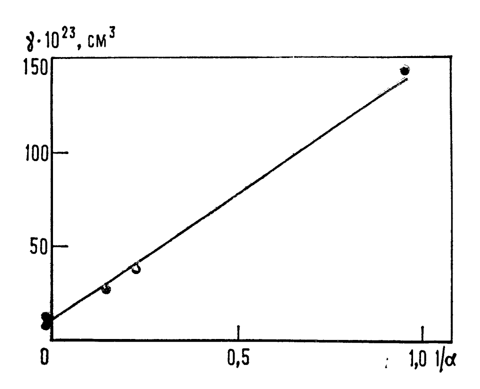


Рис. 5.8. Зависимость структурного коэффициента γ от степени вытяжки α полиамида (капрона).

показано, что M оказывает сильное влияние на прочность и коэффициент γ ориентированных полимеров [5.8, 5.9], при этом энергия активации U_0 и предэкспонента A практически не зависят от ориентации, молекулярной массы, введения пластификатора и других факторов, не изменяющих химическую природу полимерных цепей. Журков и Абасов [5.8, 5.9] предложили следующую формулу:

$$1/\gamma = 1/\gamma_\infty - C_1/M \qquad (5.7)$$

где C_1 — материальная постоянная.

При заданной температуре и режиме испытания (τ=const) из (5.2) и (5.7) для разрывного напряжения следует, что

$$\sigma_p = \sigma_{p\infty} - C_2/M$$

Зависимость прочности волокон капрона от M при температуре жидкого азота (хрупкий разрыв) подтверждает эту формулу, причем постоянные $\sigma_{p\infty}$ и C_2 увеличиваются при возрастании ориентации полимера. Влияние M на прочность ПММА подробно исследовали также Долль [4.33], Лайус и Кувшинский [5.10] и др.

Химическая природа полимера сравнительно слабо влияет на γ, который равен $\gamma=\varkappa v_A$, где $\varkappa$ — коэффициент перенапряжения цепей, v_A — флуктуационный объем. Здесь $\varkappa$ непосредственно не связан с типом полимера, но зависит от структуры образца и степени ее дефектности, а v_A зависит от структуры полимерной цепи и межмолекулярного расстояния, но значения v_A разных полимеров различаются мало (см. гл. 2).

На v_A влияет ориентация и введение растворителей (пластификация). При введении пластификатора γ несколько увеличивается за счет увеличения расстояний между полимерными цепями. Например, для исходного капронового волокна [5.4] $\gamma=20{,}6\cdot10^{-23}$ см³, а для набухшего в муравьиной кислоте $\gamma=31\cdot10^{-23}$ см³ (U_0 при этом не изменяется); для исходного вискозного волокна $\gamma=27{,}6\cdot10^{-23}$, а для набухшего в воде $\gamma=40{,}5\cdot10^{-23}$ (U_0 неизменно и равно 167 кДж/моль); для исходного ПММА $\gamma=226\cdot10^{-23}$ см³, а после введения пластификатора (дибутилфталата) $\gamma=240\cdot10^{-23}$ см³. При переходе от неориентированного к предельно ориентированному состоянию v_A уменьшается в три раза.

Фазовое состояние полимера слабо влияет на v_A, так как аморфная фаза в некристаллическом и кристаллическом состояниях полимера характеризуется близкими значениями плотности. Сильное влияние на γ оказывает микронеоднородная (в частности, надмолекулярная и надсегментальная) структура через образование субмикро- и микротрещин, которое происходит как при получении полимеров, так и при воздействии на них внешних факторов или обработке (тепловой, механической) изделий. В полимерных волокнах прочность аморфных областей микрофибрилл, где цепи также находятся в ориентированном состоянии, примерно в три раза ниже прочности полимерного монокристалла (10—20 ГПа при 297 К) за счет перенапряжения цепей, равного $\varkappa_0=3$ по Зайцеву [3.6] (см. выше). Прочность бездефектного неориентированного аморфного полимера меньше, чем прочность полимерного кристалла в направлении ориентации его цепей, за счет увеличения флуктуационного объема в три раза. Снижение прочности вызывают микротрещины из-за концентрации напряжений. Для ориентированных кристаллических полимеров в итоге общий коэффициент перенапряжения равен $\varkappa=\varkappa_0\beta$, а для аморфных неориентированных полимеров $\varkappa=\beta$. О промежуточных вариантах можно сказать следующее. Для неориентированного кристаллического полимера, в котором аморфная фаза не ориентирована, $\varkappa=\beta$. Для ориентированного аморфного полимера в случае предельной ориентации $\varkappa=\varkappa_0\beta$, а следовательно, его прочность должна быть в 3 раза больше, чем неориентированного кристаллического полимера, т. е. достигать прочности монокристалла в направлении полимерных цепей. Однако достигнуть предельно ориентированного состояния или близкого к нему практически невозможно. Следовательно, можно считать, что γ является скорее характеристикой образца, детали, изделия, нежели полимера как материала.

В работе [5.11] наблюдали структурную нестабильность ориентированного полимера (волокна). При приложении нагрузки деформация вначале происходит за счет деформации аморфных участков микрофибрилл. Когда цепи в аморфных участках выпрямляются, дальнейшая деформация вызывается разрывом перенапряженных цепей при образовании субмикротрещин, выдергиванием полимерных цепей из кристаллических участков, а также раскалыванием кристаллитов, сопровождающимся относительным перемещением образующихся блоков. Деформация (ползучесть) происходит и за счет проскальзывания микрофибрилл, что приводит к дополнительной ориентации и упрочнению полимера. Эти процессы вызывают структурную нестабильность и влияют в первую очередь на значение константы γ. Так, при больших напряжениях, когда долго-

вечность образца меньше времени, необходимого для структурных изменений, процесс разрушения развивается при практически неизменной структуре и, следовательно, при постоянстве коэффициента γ. При малых напряжениях, когда долговечность больше, чем время перестройки структуры, коэффициент γ имеет другое значение. Это приводит к зависимости $\lg\tau$ от σ, состоящей из двух линейных участков и переходной области между ними.

Рассмотрим теперь энергию активации разрушения U_0. В гл. 2 было подробно разъяснено, что для твердых полимеров U_0 связано с разрывом химических связей полимерной цепи. Поэтому во всех случаях, когда химическая структура цепи не изменяется, энергия активации должна оставаться той же. В работах Журкова и Абасова [5.8, 5.9] выяснено, например, что U_0 не зависит от ориентации, кристаллизации, пластификации, т. е. от физических и физико-химических процессов, не приводящих к химическим изменениям. Поэтому U_0 является характеристикой полимера, а не образца, детали, изделия и физико-химических условий, в которых они находятся.

Если полимер подвергать действию ионизирующего облучения, то структура его цепей изменяется, возникает все большее число слабых связей в цепях и U_0 уменьшается. Например, для полиэтилентерефталата [5.12] в вакууме U_0 снижается от 210 до 157 кДж/моль при увеличении дозы γ-излучения от 0

ТАБЛИЦА 5.2. **Значения U_0, A и U_D для некоторых полимеров [5.4, 5.8, 5.9, 5.13, 5.28]**

Полимер	U_0, кДж/моль	U_D, кДж/моль	A, с
Поликапроамид (капрон) (ПКА)	188	180	10^{-12}
Полиэтилен (ПЭ)	106	84—104	10^{-13}—10^{-12}
Полипропилен (ПП)	125	104	»
	234	236	»
Поливинилхлорид (ПВХ)	146	134	10^{-12}
Гидратцеллюлоза	142	146	»
Полистирол (ПС)	138	—	»
	142	—	»
	220	230	»
Полиметилметакрилат (ПММА)	134	—	»
	230	—	»
	225	220	»
Нитрат целлюлозы	163	159	»
Хлопок	142	—	»
Натуральный шелк	163	—	»
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)	210	—	10^{-13}—10^{-12}
	222	—	»
Вискоза	167	—	»
Полиакрилонитрил (ПАН)	167	—	10^{-13}
Ацетат целлюлозы (АЦ)	221	—	»
Триацетат целлюлозы (ТАЦ)	204	—	»
Политетрафторэтилен (ПТФЭ)	313	—	»

до $2\cdot10^8$ рентген. В табл. 5.2 приведены значения энергии активации U_0 и предэкспоненты A в уравнении долговечности (5.3), а также энергии активации процесса термодеструкции U_D для некоторых важнейших полимеров в кристаллическом и аморфном твердом состояниях. Для некоторых полимеров различными авторами даются разные значения U_0. Например, по данным Журкова [5.8, 5.9], U_0 для ПММА равна 225 кДж/моль, а по данным Песчанской и Степанова [5.13] $U_0=134$ кДж/моль, т. е. почти в два раза меньше. Такая же картина наблюдается и для полипропилена (ПП) и полистирола (ПС). Объяснение этого расхождения дается в следующем разделе.

5.4. Термическая деструкция полимеров

При высоких температурах в ненапряженном состоянии происходит термическое разложение полимера с распадом химических связей и образованием низкомолекулярных продуктов. Из предыдущего раздела следует, что энергия активации термической деструкции полимера (диссоциации полимера) U_D отождествляется с «нулевой» энергией активации U_0 в уравнении долговечности. Обоснования этого были рассмотрены в гл. 2.

Термическая деструкция полимеров подробно рассмотрена в монографии Мадорского [5.14]. Установлено, что скорость деструкции, определяемая скоростью потери массы образца m в вакууме при высокой температуре, различна на различных стадиях процесса (рис. 5.9). Анализ экспериментальных данных показывает, что в полимерах в общем случае одновременно идут три различных процесса деструкции, имеющих резко отличающиеся друг от друга скорости $\dot{m}_1$, $\dot{m}_2$ и $\dot{m}_3$.

После быстрого выделения летучих примесей и низкомолекулярной фракции (участок AB) начинается стадия I (участок BC); в точке C первый процесс деструкции практически завершается. Затем наблюдается стадия II (участок CD), заканчивающаяся в точке D завершением второго процесса деструкции. Участку DE отвечает самый медленный — третий процесс деструкции. До точки B обычно теряется 20—30% вещества за счет удаления летучих примесей и одновременного протекания трех процессов. Если бы не было летучих примесей, то деструкция полимера проходила бы по кривой A_0BCDE, на эту деструкцию приходится основная часть потери вещества на начальном участке. Затем на участке I теряется еще некоторое количество полимера, и в точке C потеря составляет 40—45%; на участке II потеря вещества доходит до 80—90%. Остаток полимера (10—20%) деструктируется с трудом (стадия III).

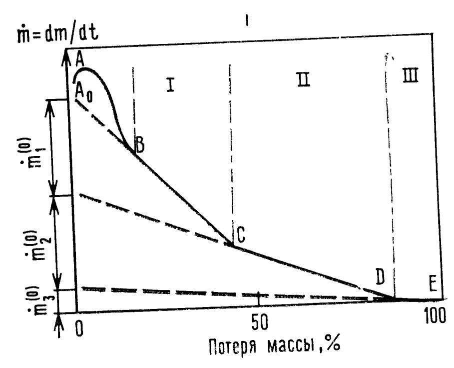


Рис. 5.9. Принципиальная схема зависимости скорости деструкции полимера от степени деструкции (потери массы) при пиролизе. Пояснения в тексте.

Каждый из трех процессов характеризуется различной скоростью и энергией активации. Механизм первого процесса (*I* стадия) состоит в разрыве слабых химических связей, наличие которых в цепях полимеров обусловлено различными причинами, рассмотренными в монографиях [5.4, 5.14]. К ним относятся действие примесей и кислорода, вызывающее окисление связей С—С, гидроперекисных групп в цепях, межмолекулярные перегруппировки, облегчающие разрыв связи, химические реакции различного типа, влияние боковых привесков, снижающих прочность связи, и др. В результате действия этих факторов происходит накопление продуктов распада как в ненапряженных, так и в нагруженных полимерах [5.4], наблюдаемое методами ЭПР (свободные радикалы), ИКС (новые концевые группы), масс-спектрометрии (молекулярные «осколки») и др.

При термодеструкции обычно на всех стадиях реакция распада является реакцией первого порядка. Если массу образца (за вычетом летучих примесей) обозначить m, то можно записать:

$$m = m_1 + m_2 + m_3$$

где m_1, m_2 и m_3 — компоненты полимера, деструктирующиеся с различными скоростями: $\dot{m}_1 = dm_1/dt$, $\dot{m}_2 = dm_2/dt$ и $\dot{m}_3 = dm_3/dt$.

В уравнении

$$\dot{m} = \dot{m}_1 + \dot{m}_2 + \dot{m}_3$$

членом $\dot{m}_3$ как малым и к тому же трудно поддающимся измерению пренебрегают. Тогда

$$\dot{m} \approx \dot{m}_1 + \dot{m}_2$$

Для реакции распада первого порядка запишем:

$$\dot{m}_1 = K_1 m_1; \qquad \dot{m}_2 = K_2 m_2$$

где K_1 и K_2 — постоянные, пропорциональные константам реакций.

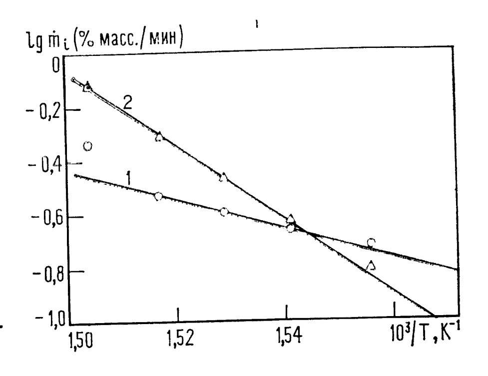


Рис. 5.10. Температурная зависимость скоростей первого (1) и второго (2) процессов термодеструкции, наблюдаемых в полиэтилене с M=20 000.

Из химической кинетики следует, что

$$K_1 = C_1 \exp(-E_D^{(1)}/kT); \qquad K_2 = C_2 \exp(-E_D^{(2)}/kT)$$

где $E_D^{(1)}$ и $E_D^{(2)}$ — энергии активации термодеструкции первого и второго процессов.

В качестве примера приведем результаты исследования термодеструкции полиэтилена с $M = 20000$. Экстраполируя прямые BC и CD (см. рис. 5.9) до оси ординат, получим значения начальных масс компонентов образца и начальных скоростей распада:

$$\dot{m}_1^{(0)} = C_1 m_1^{(0)} \exp(-E_D^{(1)}/kT); \qquad \dot{m}_2^{(0)} = C_2 m_2^{(0)} \exp(-E_D^{(2)}/kT)$$

или

$$\lg \dot{m}_1^{(0)} = \lg C_1 m_1^{(0)} - E_D^{(1)}/2,3kT; \qquad \lg \dot{m}_2^{(0)} = \lg C_2 m_2^{(0)} - E_D^{(2)}/2,3kT$$

У полиэтилена с $M = 20000$ (рис. 5.10) первый процесс характеризуется энергией активации 105 кДж/моль, а второй 263 кДж/моль. У разветвленного ПЭ, по данным Мадорского [5.14], на второй стадии энергия активации равна 267 кДж/моль, а для строго линейного ПЭ (полиметилена) наблюдается только третий процесс деструкции с $E_D^{(3)} = 300$ кДж/моль, близкой к энергии диссоциации изолированных связей С—С ($E_D = 345$ кДж/моль). Чтобы объяснить существование трех дискретных значений энергии активации полиэтиленов, необходимо принять модель слабых и сильных связей С—С в ПЭ. На первой стадии рвутся в основном слабые связи и они должны определять кинетику разрушения ПЭ. Действительно, из табл. 5.2 следует, что значение U_0 (106 кДж/моль) совпадает с энергией термодеструкции на первой стадии $E_D^{(1)}$ (105 кДж/моль). Таким образом, долговечность ПЭ, наблюдаемая в опытах Журкова с сотр., определяется термофлуктуационным разрывом слабых связей. В испытаниях на долговечность ПЭ до второй и третьей стадий дело не доходит, так как в образцах имеется достаточное число слабых связей. Можно предположить, что при испытании полиметилена, у которого нет слабых связей, U_0 могла бы быть высокой (300 кДж/моль).

По данным Мадорского, для ПММА с $M=150000$ (образец A) наблюдается два процесса деструкции: с $E_D^{(1)}=$ $=125$ кДж/моль и $E_D^{(2)}=217$ кДж/моль. Третий процесс, для которого данные не приводятся, должен соответствовать $E_D^{(3)}=345$ кДж/моль. При $M=5100000$ (образец $Б$) первый процесс не наблюдается и с самого начала идет второй процесс деструкции с энергией активации 217 кДж/моль. У образца $Б$, следовательно, нет слабых связей в полимерных цепях из-за специфики синтеза ПММА с большой молекулярной массой. Эти результаты объясняют противоречие в значениях U_0, рассчитанных из данных по долговечности, полученных различными авторами (см. табл. 5.2). Из одних данных следует $U_0=134$ кДж/моль, что близко к образцу A, из других $U_0=$ $=225$ кДж/моль, что близко к образцу $Б$. По-видимому, различные авторы имели дело с ПММА различной структуры*.

Таким образом, если исходный образец полимера имеет достаточное число слабых связей, его разрушение определяется процессом с низкой энергией активации, если образец имеет мало слабых связей, то его разрушение в основном определяется процессом с высокой энергией активации. Но эта энергия активации все же ниже энергии диссоциации изолированных химических связей, значения которой приведены в монографии Котрелла [2.8].

Возникает вопрос, в чем же причина существования трех уровней энергии активации деструкции полимеров. На первый взгляд, причина может заключаться в том, что полимерные цепи имеют в общем случае химические связи трех уровней прочности. Но более внимательное изучение приводит к выводу о существовании только двух типов связей: слабых и прочных. Первый процесс деструкции определяется разрывом слабых связей, причем происходят разрывы в основном не концевых связей, а внутренних (по схеме рис. 2.3, где $U_0=E_D^{(1)}$). Второй процесс определяется разрывом прочных связей (также внутренних) с $U_0=E_D^{(2)}$. После протекания первой и второй стадий остаются короткие осколки полимерных цепей, поэтому статистически преобладают разрывы концевых связей (в полиэтилене, например, отрыв концевых групп CH_3) с энергией активации по Котреллу E_D. При этом продолжается и разрыв внутренних связей с энергией $E_D^{(2)}$. Усредненное значение энергии активации деструкции на третьей стадии $E_D^{(3)}$ должно лежать между этими значениями. Так, для полиэтилена $E_D=345$, $E_D^{(3)}=300$, а $E_D^{(2)}=267$ кДж/моль. Для ПММА $E_D=345$, $E_D^{(2)}=217$ кДж/моль, и следует ожидать, что $E_D^{(3)}\approx$ ≈ 260 кДж/моль.

* *Некоторые полимеры, например ПММА, при нагревании в вакууме деполимеризуются по цепному механизму, обратному полимеризации (см. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М., Наука, 1965).*

В табл. 5.3 приведены данные Мадорского, Еллинека, Моисеева и др. о значении энергии активации термодеструкции в основном на второй стадии, а для некоторых полимеров также на первой и (или) третьей стадии деструкции. Из сравнения этих данных с данными табл. 5.2 видим, что бо́льшая часть полимеров имеет энергию активации процесса разрушения, близкую либо к $E_D^{(1)}$, либо к $E_D^{(2)}$. Для некоторых полимеров U_0 находится между этими двумя значениями. Политетрафторэтилен и политрифторхлорэтилен характеризуются значением U_0, близким к $E_D^{(3)}$ и $E_D=345$ кДж/моль.

5.5. Деструкция полимеров по данным масс-спектрометрического метода

В серии работ Регель с сотр. [5.4, 5.15—5.19] методом масс-спектрометрии исследовали деструкцию полимеров, находящихся под нагрузкой. Этот метод позволяет регистрировать

ТАБЛИЦА 5.3. **Энергия активации термодеструкции полимеров в вакууме на разных стадиях (по данным термогравиметрии [5.14])**

Полимер	$E_D^{(1)}$, кДж/моль	$E_D^{(2)}$, кДж/моль	$E_D^{(3)}$, кДж/моль
Полиэтилен			
М=20 000	105	263	300*
разветвленный	105*	267	300
линейный	—	—	300
М=11 000	109	192	—
М=16 000	—	220	—
М=23 000	—	276	—
Полипропилен, М=175 000	—	230	—
	—	242	—
Полиизобутилен, М=1 500 000	—	205	—
Полистирол М=230 000	—	186	—
	—	230	—
Поли-α-метилстирол	—	230	—
Полиметилметакрилат			
М=150 000 (образец А)	125	217	—
М=5 100 000 (образец Б)	—	217	—
Полиакрилонитрил	129	—	—
Полиамид (капрон)	60	176	—
Полиэтилентерефталат	—	160	—
Целлюлоза	—	210	—
Гидрат целлюлозы	—	197	—
Вискоза	—	205	—
Хлопок	—	210	—
Политетрафторэтилен	—	—	318—346
Политрифторхлорэтилен	—	—	304

Примечание. Прочности E_D изолированных связей равны: C—N — 304 кДж/моль (капрон), C—C — 345 кДж/моль (ПЭ и др.), C—O — 356 кДж/моль (ПЭТФ).

* Предположительные данные.

выделение из образца полимера летучих продуктов термодеструкции, распределение их по массам (масс-спектр) и скорость их выделения (по интенсивности линий масс-спектра).

В этих работах применялся времяпролетный масс-спектрометр. Сопоставлялись масс-спектры продуктов термофлуктуационного разрушения полимеров под нагрузкой с составом продуктов распада при термической деструкции. Для ряда полимеров (ПММА, ПС, ПЭ и ПП) составы летучих продуктов при механодеструкции и термодеструкции оказались аналогичными. В этих полимерах разрывы начинаются с разрыва химических связей в цепях макромолекул. Для других полимеров (ПВХ, ПАН, нитроцеллюлоза) такого соответствия нет, так как при термодеструкции разрывы начинаются с боковых групп. Состав летучих продуктов позволяет судить о характере химических реакций в полимере, а скорость выделения летучих продуктов — о кинетике накопления первичных разрывов полимерных цепей. При этом энергия активации первичных разрывов выше, чем последующих реакций второго и более высоких порядков. Выделение летучих продуктов начинается практически с момента приложения нагрузки. В момент разрыва полимера интенсивность скорости выхода продуктов I резко возрастает, образуя пик.

Среди методов масс-спектрометрии одним из распространенных является метод пиролитической масс-спектрометрии [5.20], в котором для исследования механизмов терморaспада полимеров используется масс-спектрометрический термический анализ (МТА). Этим методом при заданной скорости нагревания массы образца микроскопических размеров измеряется интенсивность выделения продуктов термодеструкции. На масс-термограммах наблюдаются максимумы, соответствующие различным стадиям термодеструкции. Так, для поливинилхлорида получают три максимума. Одна из масс-термограмм, по данным автора, приведена для полибутадиенметилстирола (рис. 5.11). Видны два максимума, указывающие на две стадии процесса. В предположении, что распад бутадиенметилстирольного сополимера СКМС-30 происходит по реакции первого порядка, рассчитаны энергии активации по формуле [5.20, с. 95]:

$$E_D = c\frac{T_m \cdot T_{0,5}}{T_m - T_{0,5}}$$

где T_m — температура максимума; $T_{0,5}$ — температура на кривой, соответствующая половине максимума; $c = 12{,}4$ кДж/(моль·К).

Энергии активации $E_D^{(1)}$ и $E_D^{(3)}$, соответствующие двум максимумам, приведены в табл. 5.4. Первый максимум соответствует деструкции слабых связей с $E_D^{(1)} = 130$ кДж/моль. После окисления полимера интенсивность первого максимума при 200 °С возрастает, а интенсивность второго максимума уменьшается (рис. 5.12). Это свидетельствует об увеличении числа слабых связей в результате окисления.

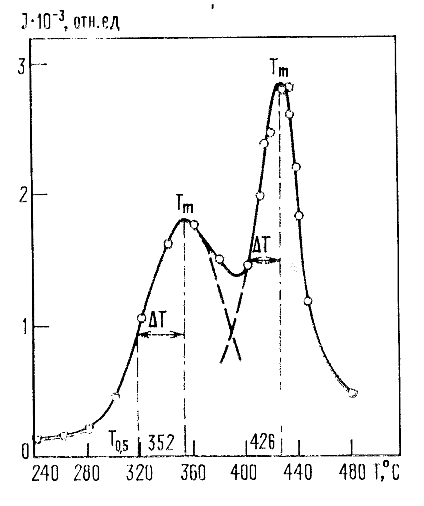


Рис. 5.11. Масс-термограмма полибутадиенметилстирола СКМС-30 при скорости нагревания $W = 0{,}17$ °С.

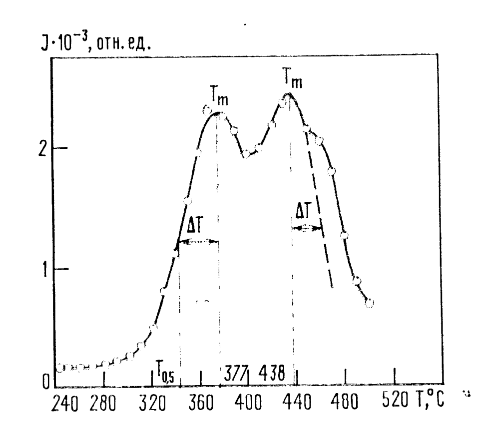


Рис. 5.12. Масс-термограмма полибутадиенметилстирола СКМС-30 после термообработки на воздухе (окисления) в течение 6 ч.

В табл. 5.4 приведены данные, полученные методом МТА. Из сравнения данных таблиц 5.2, 5.3 и 5.4 следует, что существуют полистиролы двух типов: для одного типа характерна значительная концентрация слабых связей, для другого —

ТАБЛИЦА 5.4. **Энергия активации термодеструкции полимеров в вакууме на разных стадиях (по данным пиролитической масс-спектрометрии [5.20])**

Полимер	$E_D^{(1)}$, кДж/моль	$E_D^{(2)}$, кДж/моль	$E_D^{(3)}$, кДж/моль	По данным
Полистирол, $M = 100\,000$	125	—	—	Кишоре
Полистирол (промышленные образцы)	—	229	308	Куроки
	126	267	—	Савагучи
	146	230	—	Регеля
Полиметилметакрилат (промышленные образцы)	125	209	—	»
	134	—	—	Грасси и Мелвилла
	134	—	—	Кляйнеберга
Полиметилметакрилат, $M = 3\,900\,000$	—	206	—	Сакамото
Полиэтилен	87—105	—	293	Регеля
Поливинилхлорид	142	169	—	Кляйнеберга
Полиэтилентерефталат	—	171	—	Канազаши
Полибутадиенметилстирол (СКМС-30)				
исходный	130	—	296	Бартенева
окисленный	142	—	292	»

практическое отсутствие последних. Для ПС первого типа долговечность определяется разрывом слабых связей с энергией активации $U_0=138\div142$ кДж/моль, практически совпадающей с энергией активации термодеструкции на первой стадии $E_D^{(1)}=125\div146$ кДж/моль (см. табл. 5.4). Для ПС второго типа долговечность определяется разрывом прочных связей С—С с $U_0=220$ кДж/моль, практически совпадающей с энергией активации термодеструкции на второй стадии $E_D^{(2)}=230$ кДж/моль. Для ПММА наблюдается та же картина: имеется ПММА с $U_0=134$ кДж/моль, что соответствует $E_D^{(1)}=125\div134$ кДж/моль, и ПММА, у которого отсутствуют слабые связи и $U_0=225\div230$ кДж/моль ($E_D^{(2)}=206\div217$ кДж/моль).

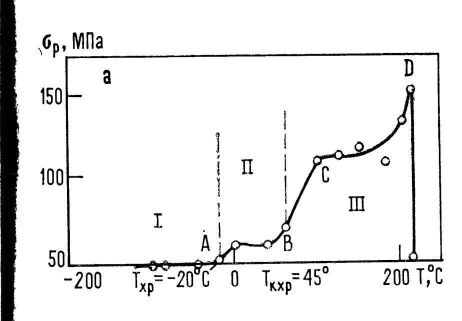
Для полиэтилена получена только одна энергия активации разрушения $U_0=106$ кДж/моль ($E_D^{(1)}=105$ кДж/моль). Высокопрочная структура ПЭ без слабых связей обнаружена для линейного ПЭ (полиметилена) $E_D^{(3)}=300$ кДж/моль (см. табл. 5.3), но данных по долговечности полиметилена, по-видимому, в литературе нет. Возникает вопрос, почему не наблюдается у ПЭ случай с U_0, совпадающей с $E_D^{(2)}\approx220\div276$ кДж/моль. Вероятно, для разрушения образца ПЭ достаточно связей, разорванных на первой стадии деструкции, т. е. слабые связи вполне обеспечивают процесс разрушения полимера под нагрузкой. Для ПС и ПММА, по-видимому, существует два типа структур. В первой структуре слабые связи имеются в достаточной концентрации, обеспечивающей разрушение образца, во второй структуре разрушение может произойти только при разрыве прочных связей, до разрыва же связей, отвечающих третьей стадии деструкции, дело не доходит, так как образец уже разрушен.

Таким образом, энергия активации разрушения полимера (константа U_0 в уравнении долговечности Журкова) зависит от типа структуры его цепей, которая может быть различной для различных технологических партий полимера.

Примеси влияют на энергию активации деструкции. Регель с сотр. исследовали влияние примесей на энергию активации ПММА. Введение перекиси бензоила резко снижает энергию активации термодеструкции, но мало влияет на U_0. Другие примеси также существенно не изменяют U_0.

5.6. Долговечность полимеров в хрупком и квазихрупком состояниях

Для большинства исследованных твердых полимеров температура хрупкости $T_{хр}$ лежит ниже 0 °С (обычно $T_{хр}=-30\div-50$ °С). Основные данные по их долговечности получены выше $T_{хр}$ [5.4], следовательно, временные зависимости прочности,



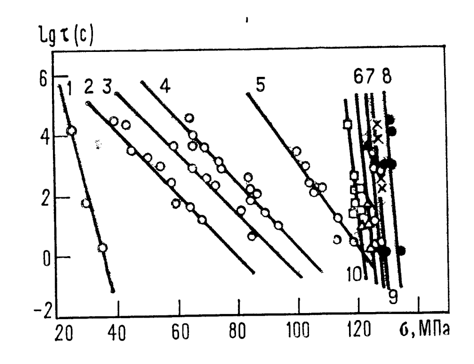


Рис. 5.14. Зависимость долговечности ПММА от растягивающего напряжения при различных температурах:
1 — 80 °С; *2* — 50; *3* — 35; *4* — 20; *5* — минус 20; *6* — минус 38; *7* — минус 50; *8* — минус 100; *9* — минус 140; *10* — минус 170 и минус 196 °С.

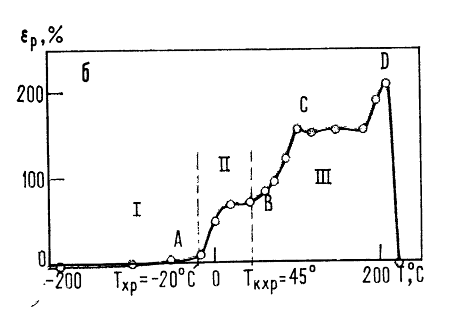


Рис. 5.13. Температурная зависимость разрывного напряжения $\sigma_р$, рассчитанного на поперечное сечение в момент разрыва (*а*) и разрывной деформации $\varepsilon_р$ (*б*) ПЭТФ (*I*, *II*, *III* — области хрупкого, квазихрупкого и пластического состояний).

за редким исключением, относятся к квазихрупкому состоянию полимера.

Для полимеров в низкопрочном состоянии из схемы прочностных состояний (см. рис. 3.4) следует существование трех температурных областей: хрупкого (*I*), квазихрупкого (*II*) и пластического (*III*) состояний и температур хрупкости $T_{хр}$ и квазихрупкости $T_{кхр}$, разделяющих эти области. На рис. 5.13 приведены температурные зависимости прочности и разрывной деформации полиэтилентерефталата, полученные на разрывной машине. В области *I*, лежащей ниже $T_{хр}=-20$ °С (точка *A*), материал находится в хрупком состоянии (разрывная деформация составляет несколько %). В области *II* (между точками *A* и *B*) материал находится в квазихрупком состоянии; прочность в этом состоянии (61 МПа) выше хрупкой прочности (50 МПа). В области *III*, располагающейся выше температуры квазихрупкости $T_{кхр}=45$ °С, образец сильно деформируется и упрочняется с возрастанием степени ориентации вплоть до точки разрыва *D*.

Исследование долговечности пластмасс при низких и высоких температурах было выполнено Песчанской и Степановым [5.13]. Данные для ПММА приведены на рис. 5.14. Две группы прямых отвечают двум механизмам разрушения. Из изо-

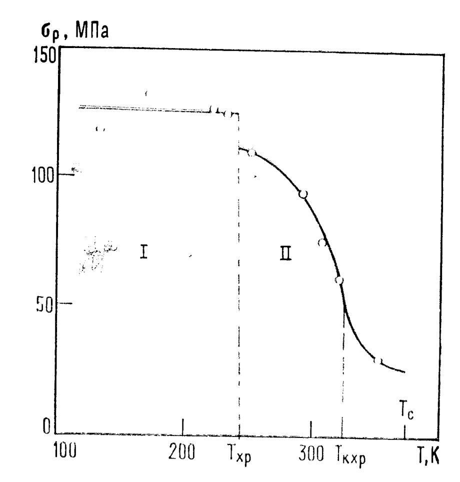


Рис. 5.15. Температурная зависимость разрывного напряжения ПММА от температуры при долговечности $\tau=10^2$ с по данным рис. 5.14 (*I*, *II* — области хрупкого и квазихрупкого состояний).

хроны (при $\tau=10^2$ с), приведенной на рис. 5.15, следует, что для ПММА $T_{\text{хр}}=-29\,°\text{C}$, а $T_{\text{кхр}}=52\,°\text{C}$ ($T_c\approx100\,°\text{C}$). Ниже температуры хрупкости энергия активации высока: $U_0=750$ кДж/моль, $\gamma_{\text{хр}}=9{,}1\cdot10^{-18}$ мм³; выше $T_{\text{хр}}$ энергия активации равна $U_0=134$ кДж/моль и $\gamma=1{,}08\cdot10^{-18}$ мм³. Последние данные относятся к квазихрупкому разрушению с энергией активации, соответствующей разрыву одной полимерной цепи по слабой химической связи С—С. Раньше считалось, что эти данные относятся к хрупкому разрушению. Следует указать, что большинство данных по долговечности относится к квазихрупкому, а выше $T_{\text{кхр}}$ — к нехрупкому, или «пластическому» разрушению с образованием и ростом квазихрупких микротрещин и крейзов. Регель [5.21] делает вывод в отношении пластмасс, что временна́я зависимость прочности в основном связана с закономерностями роста трещин, а не возникновением новых зародышей трещин. К такому же выводу пришли Журков и Томашевский [2.6] при исследовании процесса роста хрупкой трещины в пластмассах. В отношении волокон дело обстоит сложнее, так как существенным этапом разрушения является зарождение под нагрузкой субмикротрещин.

Возвращаясь к данным Песчанской и Степанова для области температур ниже $T_{\text{хр}}$, отметим, что практически вертикальное расположение прямых долговечности (см. рис. 5.14) объясняется по-разному различными авторами. В гл. 6 этой монографии большие значения U_0 и $\gamma_{\text{хр}}$ объясняются переходом ниже $T_{\text{хр}}$ от индивидуального к групповому разрыву полимерных цепей в каждом акте разрыва, а следовательно, заменой флуктуационного объема v_A на $v_A'=nv_A$, где n — число цепей, одновременно рвущихся при флуктуации.

Недостаточная молекулярная подвижность при низких температурах означает, что в термофлуктуационный процесс разрыва вовлекаются большие объемы по сравнению с v_A и они

охватывают не одну, а несколько полимерных цепей. При групповом разрыве цепей в флуктуационном объеме находятся как слабые связи с $U_0=134$ кДж/моль, так и прочные связи С—С с $E_D=345$ кДж/моль (см. табл. 2.1). Поэтому при хрупком разрыве $U_0=nU_0'$, где U_0' имеет некоторое промежуточное значение между 134 и 345 кДж/моль. Если для оценки принять среднее значение, то $U_0'=240$ кДж/моль. Отсюда $n=3$, т. е. в среднем в групповом механизме разрыва участвуют три полимерные цепи, поэтому $v_A'=3v_A=14{,}4\cdot10^{-20}$ мм³, где $v_A=4{,}8\cdot10^{-20}$ мм³ (см. гл. 2).

Зная γ для хрупкого и квазихрупкого разрушения, можно рассчитать коэффициенты концентрации напряжения β, которые соответственно равны $\beta_{\text{хр}}=63$ и $\beta_{\text{кхр}}=22{,}5$, т. е. при переходе через температуру хрупкости с повышением температуры β уменьшается в три раза, что согласуется с представлениями о снижении β в квазихрупкой трещине из-за релаксации напряжения вследствие вынужденной высокоэластической деформации полимера. Если бы энергия активации оставалась при переходе через $T_{\text{хр}}$ неизменной или увеличивалась не слишком сильно, то согласно уравнению

$$\sigma=\frac{U_0}{\gamma}-\frac{2{,}3kT}{\gamma}\lg\frac{\tau}{A} \tag{5.8}$$

следующему из уравнения (5.3), прочность при переходе через $T_{\text{хр}}$ увеличилась бы за счет уменьшения γ. В случае ПММА так не происходит: U_0 уменьшается в большей мере, чем β и γ. Поэтому прочность при переходе через $T_{\text{хр}}$ несколько уменьшается (см. рис. 5.15).

Другое объяснение предложено в работе [5.22]. Разрушение будет хрупким, когда скорость релаксационных процессов, а следовательно, и скорость локальной пластической деформации, мала. При относительно высоких температурах релаксация локальных напряжений происходит быстро, и за время $t_s\ll\tau$ устанавливается стационарное (квазиравновесное) состояние со стабильным коэффициентом перенапряжений β_s, который практически не зависит от σ и T. С повышением T скорость релаксации уменьшается, и время установления стационарного состояния сопоставимо с временем жизни образца. Образец будет разрушаться при меньших напряжениях, так как $\beta>\beta_s$. Чем меньше долговечность, тем больше β. Поэтому зависимость $\lg\tau(\sigma)$ для хрупкого разрушения должна располагаться левее и идти с бо́льшим наклоном к оси абсцисс. При этом авторы [5.22] считают, что при переходе в хрупкое состояние U_0 не меняется.

Для определенной модели релаксации авторы рассчитали зависимость $\lg\tau(\sigma)$ в хрупком состоянии и пришли к выводу, что наклон кривой долговечности будет в $(\beta_{\text{хр}}/\beta_s)[1-\alpha v_A/(kT)]$ раз больше, чем при квазихрупком разрушении, где α — параметр релаксации (скорости релаксации), v_A — активационный

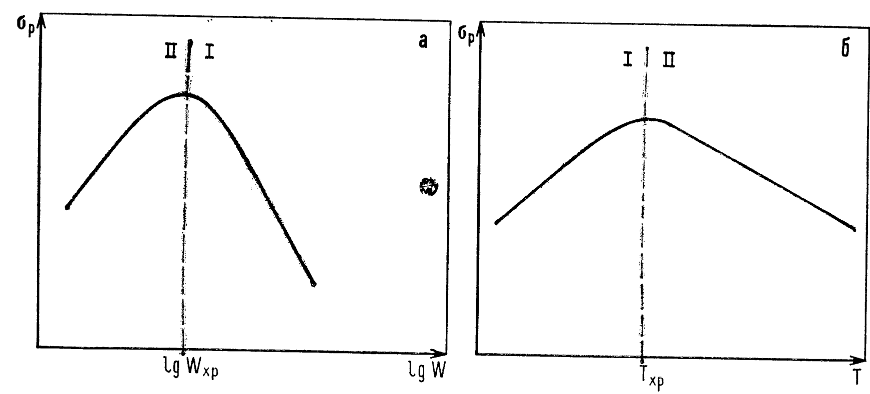


Рис. 5.16. Зависимость разрывного напряжения хрупкого тела от логарифма скорости нагружения W при T=const (а) и от температуры при τ=const (б) (*I*, *II* — области хрупкого и квазихрупкого состояний).

объем, который не меняется при переходе через $T_{хр}$. Таким образом, это объяснение, как и первое, связано с предположением об уменьшении β при $T_{хр}$, но считается, что при этом v_A и U_0 не изменяются. Такая трактовка верна для переходной области релаксации в окрестности $T_{хр}$, но не пригодна для хрупкого состояния, где процессы релаксации заморожены и долговечность определяется постоянством $\beta_{хр}$ при всех наблюдаемых значениях долговечности и всех напряжениях.

Третье объяснение связано с предположением, что ниже $T_{хр}$ термофлуктуационный механизм заменяется механизмом туннелирования, при котором осуществляется безбарьерный разрыв связей. Этот механизм является одним из вариантов атермического механизма разрушения.

Недавно получены экспериментальные доказательства того, что процесс разрушения в хрупком состоянии имеет кинетический характер [5.23]. Для таких абсолютно хрупких тел, как монокристаллический кремний, корунд и карбид кремния, анализ влияния релаксационных явлений на зависимость разрывного напряжения от скорости нагружения w показал, что аномальный характер этой зависимости (при малых скоростях нагружения σ_p возрастает, затем проходит через максимум и при больших скоростях уменьшается с увеличением скорости нагружения) обусловлен взаимодействием двух кинетических процессов: разрушения и локальной неупругой деформации (рис. 5.16, *а*). При малых w σ_p возрастает с увеличением скорости нагружения (как возрастает прочность с уменьшением времени нагружения), при бóльших w — снижается, так как локальная неупругая деформация проявляется все меньше, а коэффициент концентрации напряжения возрастает. Большие скорости нагружения эквивалентны низким температурам. Поэтому температурная зависимость $\sigma_{хр}$ (рис. 5.16, *б*) имеет аналогичный характер (при w=const или τ=const). Такие же данные были получены для полипропилена и других кристаллических полимеров [5.24, 5.25]. Температура хрупкости $T_{хр}$ отвечает максимуму (рис. 5.16) и для ПП она равна —160 °С, тогда как температура стеклования аморфной фазы ПП T_c= =—90 °С.

5.7. Температурная зависимость постоянных долговечности

Одной из причин зависимости U_0 и γ от температуры является переход из хрупкого в нехрупкое состояние, отмеченный выше. Так, в работах [5.24—5.26] показано, что постоянные долговечности кристаллических пластмасс изменяются с температурой. В частности, U_0 ПП изменяется с температурой по кривой с максимумом, отвечающим $T_{хр}$=—160 °С. Для ПММА изменение γ и U_0 при переходе через температуру $T_{хр}$ было описано в предыдущем разделе. Так как практически наиболее важным для конструкционных пластмасс является интервал квазихрупкого разрушения, проанализируем результаты в температурной области выше $T_{хр}$.

Иванов [5.27, 5.28] заметил, что коэффициент γ линейно уменьшается с ростом температуры: $\gamma=\gamma_0(1-T/T_0)$, где для ПММА $\gamma_0=2{,}3\cdot10^{-18}$ мм³, а T_0 — температура, при которой γ обращается в нуль. Из этих данных следует, что коэффициент концентрации напряжения, связанный с γ выражением $\gamma=\beta v_A$ (v_A=const), также изменяется с температурой. Коэффициент β уменьшается с повышением температуры вследствие того, что при высоких температурах скорость релаксации перенапряжений возрастает. Изменяется с температурой и U_0, но слабо. Очевидно, что эти температурные зависимости связаны как с некоторым изменением структуры, так и, главным образом, с ускорением релаксационных процессов.

Согласно теориям прочности, γ изменяется с изменением температуры и напряжения и практически постоянным может считаться только в ограниченном интервале напряжений. Для хрупкого состояния полимеров энергия активации $U_0=U_0^{(0)}-qT$ (см. гл. 2), а для квазихрупкого состояния наблюдается более сложная зависимость U_0 от температуры.

Журков с сотр. [5.29] обратили внимание на то, что прямые долговечности в координатах $\lg\tau-1/T$ при различных σ сходятся в одной точке — полюсе при $\tau\approx10^{-13}$ с. Полимеры делятся на две группы. Для одной группы (главным образом, волокна) полюс находится на оси ординат (при $1/T=0$), для другой (главным образом, пленки) он наблюдается при $1/T>0$, т. е. смещен. Для пластмасс смещение полюса наблюдал Рат-

нер [5.30—5.33], предложивший следующее обобщение уравнения Журкова:

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\left(1 - \frac{T}{T_к}\right)\right] \tag{5.9}$$

где $T_к$ — температура полюса ($T_к \approx 700$ К при $T_c \approx 350—400$ К).

При $\sigma = 0$ энергия активации $U_0(T) = U_0(1 - T/T_к)$, где $T_к$ имеет смысл критической температуры, согласно фононной концепции разрушения твердых тел (см. гл. 3). Расхождение с теорией состоит только в численном значении $T_к$ (теория дает для полимеров $T_к > 1000$ К). Уравнение (5.9) описывает и данные для ПММА, приведенные на рис. 5.14, а также данные, полученные для других полимеров [5.13]. Член $T/T_к$ в уравнении (5.9) формально учитывает влияние на разрушение полимеров вторичных реакций свободных радикалов.

5.8. Связь процессов разрушения и деформации полимеров

В главе 4 уже были рассмотрены вопросы связи процессов разрушения и деформации для высокопрочного состояния твердых тел. Есть достаточные основания считать, что прочность в квазихрупком состоянии совпадает с пределом текучести (для полимеров $\sigma_п$ — с пределом вынужденной высокоэластичности $\sigma_в$). Ратнер и Брохин [5.31] рассматривали критическое время θ, необходимое для снижения $\sigma_в$ до величины приложенного напряжения, как деформационную (релаксационную) долговечность, аналогичную прочностной долговечности τ. Величина θ определяется по резкому подъему кривой ползучести полимера (рис. 5.17), после которого начинается высокоэластическая деформация. Было показано, что критическое время θ подчиняется уравнению, аналогичному (5.9).

Ранее Журков с сотр. [5.4, 5.34, 5.35] при изучении влияния напряжения на скорость установившейся ползучести металлов и полимерных волокон показали, что скорость ползучести $\dot{\varepsilon}$ и долговечность связаны простым соотношением:

$$\tau\dot{\varepsilon} = C \tag{5.10}$$

Энергии активации процесса ползучести и разрушения совпадают, что указывает на одинаковую природу деформации и разрушения полимеров.

С этим выводом не согласны другие исследователи, выполнившие фундаментальные работы по изучению взаимосвязи между разрушением и деформацией полимеров. Так, Бессонов и Кувшинский [5.36] нашли, что для полимеров между $\dot{\varepsilon}$ и τ

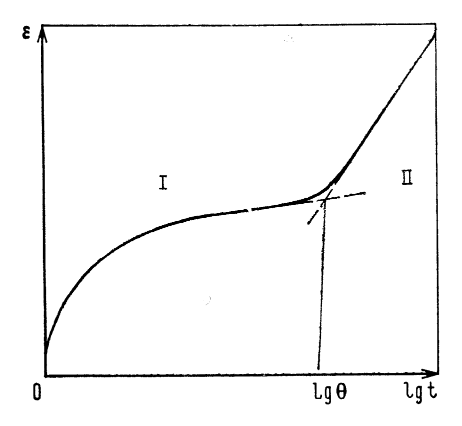


Рис. 5.17. Зависимость деформации полимера от времени при σ=const и T=const (*I*, *II* — области упругой и высокоэластической деформации).

существует не гиперболическая (5.10), а степенная зависимость вида

$$\tau\dot{\varepsilon}^m = C \tag{5.11}$$

Значение m зависит от типа полимера и температуры ($0{,}9 < m < 1{,}3$). Только в частном случае $m = 1$, и справедлива формула Журкова (5.10). Авторы обнаружили, что после длительного действия нагрузки отжиг восстанавливает первоначальный характер деформации, но не устраняет накопленное разрушение материала. Поэтому сделали вывод, что ползучесть и разрушение принципиально отличаются: разрушение — локальный процесс, а ползучесть — объемный. Отметим, что Журков с сотр. исследовали в основном ориентированные полимеры (волокна), а Бессонов и Кувшинский — неориентированные (аморфные) твердые полимеры.

В работе [5.36] была выяснена природа накопления повреждений при растрескивании, представляющем собой образование множества трещин «серебра», которые в отличие от обычных трещин при постоянной нагрузке растут с постоянной скоростью. Появление трещин «серебра» не изменяет заметно модуль упругости, а прорастание их через весь образец не приводит непосредственно к разрыву. После разгрузки размеры трещин не меняются. Наблюдали два вида разрушения: у ПС идет разрушение тяжей трещин «серебра» по створкам — поверхностям трещины, а у ПММА происходит прорезание тяжей, концы которых остаются на обеих поверхностях трещины.

Из данных Бессонова и Кувшинского следует, что за ползучесть полимера ответственны по крайней мере два процесса: медленное развитие высокоэластической деформации, связанное с конформационными изменениями, и образование и раскрытие большого числа субмикротрещин. Первый процесс связан с межмолекулярными силами и происходит без разрыва цепей, второй связан с разрывом химических связей, образованием радикалов и субмикротрещин. Для ориентированных

полимеров (волокон), у которых цепи практически вытянуты и находятся в выпрямленных конформациях, возможности высокоэластической деформации почти исчерпаны и на первый план выходит второй механизм ползучести. К тому же в полимерных волокнах в силу их структуры под нагрузкой возникает большое число субмикротрещин, в результате чего микропористость материала возрастает и увеличиваются размеры образца. В неориентированных полимерах, напротив, на первый план выходит первый механизм развития локальной или «объемной» высокоэластической деформации. В случае полимерных волокон процесс ползучести определяется процессом разрушения, а в случае полимерных стекол — конформационными переходами полимерных цепей, зависящими от межмолекулярных взаимодействий.

К выводу о том, что деформация и разрушение полимеров — разные по природе процессы, пришел Степанов с сотр. [5.37—5.45]. Для неориентированных полимеров выяснено, что $\dot{\varepsilon}\tau \neq \mathrm{const}$ и поэтому закон (5.10) не выполняется, за исключением сильно сшитых и ориентированных полимеров.

Выяснены два фундаментальных факта: 1) процесс разрушения определяется разрывом химических связей, а процесс деформирования — преодолением сил межмолекулярного взаимодействия; 2) разрушение и деформирование связаны с различными компонентами тензора напряжения (разрушение — с нормальными растягивающими напряжениями, а деформирование — со сдвиговыми напряжениями). Поэтому в нагруженном неориентированном полимере одновременно идут два процесса — деформирование и разрушение. Под деформированием (выше $T_{\text{хр}}$) понимается изменение конформаций цепей, которому препятствуют межмолекулярные и внутримолекулярные связи. Разрушение представляет собой разрыв полимерных цепей. В предположении, что деформация в интервале $T_{\text{хр}}$—T_c является вынужденной высокоэластической, время релаксации процесса деформирования определяется уравнением Александрова — Гуревича:

$$\theta = \theta_0 \exp\left[\frac{Q_0 - v\sigma}{kT}\right] \quad (5.12)$$

Учитывая, что $\dot{\varepsilon} = 1/\theta$, получим уравнение для скорости установившейся деформации (ползучести):

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left[-\frac{Q_0 - v\sigma}{kT}\right] \quad (5.13)$$

Выяснено, что коэффициенты $\dot{\varepsilon}_0$, Q_0 и v при широком диапазоне изменений условий опыта не остаются постоянными. Например, для ПММА с увеличением деформации параметры ползучести Q_0 (энергия активации) и v (активационный объем) увеличиваются и при 10%-ной деформации проходят через

максимум. Примерно постоянные значения этих параметров можно наблюдать при деформации выше 10% (в опытах — до 40% при одноосном сжатии), когда нарушенная деформацией первоначальная система межмолекулярных связей несколько стабилизируется в полимере. В этом случае энергия активации ползучести Q_0 вдвое ниже минимальных оценок энергии активации разрушения ($U_0 = 134$ кДж/моль для ПММА) и составляет $Q_0 = 60$ кДж/моль, что близко к энергии активации как вязкого течения, так и λ-процессов релаксации, определяемых межмолекулярными взаимодействиями. Активационный объем для ПММА $v = 8{,}5 \cdot 10^{-16}$ мм^3, что значительно больше флуктуационного объема $v_A = 1{,}7 \cdot 10^{-20}$ мм^3 (см. табл. 2.4) для процесса разрушения. Согласно [5.46], объем сегмента $v_c \approx \approx (6 \div 7) \cdot 10^{-19}$ мм^3, т. е. активационный объем охватывает микрообласть, состоящую примерно из 1000 сегментов, и характеризуется линейным размером порядка 100 Å, близким к расстоянию между физическими узлами молекулярной сетки полимера.

Было доказано также, что упругая деформация неориентированных полимеров не сопровождается изменением межмолекулярных взаимодействий, а неупругая деформация (ползучесть) идет с преодолением сил межмолекулярного взаимодействия; методы ЯМР и ИКС подтверждают это.

Кроме того, в этих работах в хрупком состоянии на температурных зависимостях ширины линии ЯМР, скорости ползучести разрывной деформации наблюдаются слабые скачки, что указывает на проявление мелкомасштабных релаксационных процессов типа γ, β и других.

Деформация ПС и других полимеров детально исследована в условиях одноосного сжатия, когда процесс разрушения не проявляется. Это позволило определить параметры процесса деформации в чистом виде. Методами ИКС и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) измерялось изменение межмолекулярного взаимодействия (ММВ) в процессе деформации полимеров. Как видно из рис. 5.18, область упругого деформирования AB не сопровождается изменением ММВ. Изменение происходит, когда наряду с упругой наблюдается высокоэластическая деформация. Максимуму и пределу вынужденной высокоэластичности соответствует наиболее резкое снижение ММВ. При этом через максимум проходят энергия активации Q_0 и активационный объем v.

Таким образом, показана корреляция между сопротивлением деформированию и энергией межмолекулярного взаимодействия. Между Q_0 и v установлена связь: $Q_0 = q_i m$, где q_i — энергия, имеющая смысл «элементарного» потенциального барьера, приходящегося на одно мономерное звено, m — число мономерных звеньев в кинетической единице процесса деформации ($m = v/V$, где V — объем мономерного звена). При этом показано, что $q_i \approx E_{\text{ког}}/3 = E_{\text{вяз}}$, где $E_{\text{ког}}$ — энергия когезии, а

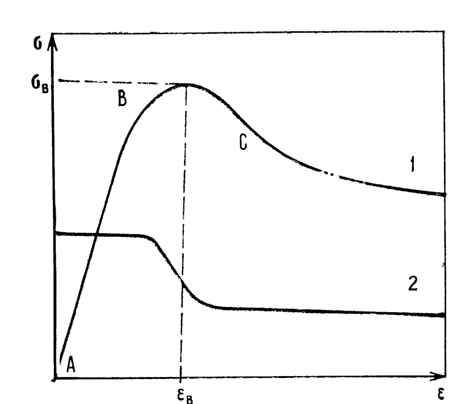


Рис. 5.18. Кривая деформации полимерного стекла при одноосном сжатии (1) и изменение межмолекулярного взаимодействия (в условных единицах) в процессе деформации (2).

$E_{вяз}$ — энергия активации вязкого течения мономера. Это означает, что при высокоэластической деформации и вязком течении преодолеваются одинаковые потенциальные барьеры. Значение q_i зависит только от химического строения звена и не зависит от температуры и деформации. Для ПС при температуре 50° наблюдается релаксационный переход при $T_c \approx 100$ °C. В области перехода Q_0 и m возрастают, а v примерно равен объему сегмента ПС, включающего 8—10 мономерных звеньев. Этот релаксационный переход, по-видимому, связан с проявлением сегментальной подвижности в полимере под напряжением.

В недавно опубликованной работе Пахомов и Слуцкер [5.47] рассмотрели особенности кинетики деформации ориентированного полиэтилена. Здесь методами ИКС исследовалась концентрация микроразрывов в одноосно-ориентированных полиэтиленах высокой и низкой плотности со средними молекулярными массами $\overline{M}_w = 5 \cdot 10^4$ и $\overline{M}_w = 2 \cdot 10^4$ соответственно. Ориентированный ПЭВП был получен при кратности растяжения $\alpha = 10$, а ПЭНП — при $\alpha = 5$. Для этих материалов разрывная деформация составляла 20—30%. Исследовались разрывы полимерных цепей в процессе ползучести. Разрывы возникают с самых начальных удлинений и число их растет, достигая насыщения в области установившейся ползучести. Скорость установления ползучести следует уравнению (5.13).

В области I на рис. 5.18 (деформация до 5%) Q_0 и активационный объем v практически не меняются: для ПЭВП $Q_0 = 42 \pm 8$ кДж/моль, $\lg \dot{\varepsilon}_0 = 6 \pm 2$ и $v = 0{,}78 \cdot 10^{-18}$ мм³ (±2%). Значение Q_0 соответствует энергии активации молекулярной подвижности сегмента, а $v = v_c$ — объему сегмента. Характерно, что энергия активации вязкого течения полиэтилена равна 42,5 кДж/моль, что практически совпадает с Q_0. При деформации от 5 до 14% постоянные Q_0 и v изменяются, но в области установившейся ползучести II (при $\varepsilon > 14\%$) постоянные приобретают другие, но стабильные значения: $Q_0 = 59 \pm 8$ кДж/моль, $\lg \dot{\varepsilon}_0 = 13 \pm 2$, $v = 0{,}11 \cdot 10^{-18}$ мм³ (±20%). Эта энергия активации совпадает с значением энергии активации $U_0 = 59$ кДж/моль релаксационного перехода, связанного с сегментальной подвижностью в аморфных областях лучей сферолитов, аналогичных аморфным областям в микрофибриллах, определенным методом релаксационной спектрометрии для неориентированного ПЭВП [5.48].

Рассмотрим вначале область малых деформаций I. Энергия активации ползучести Q_0 близка к данным [5.49] по кинетике конформационных переходов в неориентированном ПЭ (энергия активации $U = 50 \pm 12$ кДж/моль*), а активационные объемы в областях I и II совпадают ($v = 0{,}78 \cdot 10^{-18}$ мм³). Следовательно, кинетической единицей процесса ползучести в области I является сегмент. Так как поперечное сечение цепи ПЭ равно $0{,}18 \cdot 10^{-12}$ мм² [5.50], то длина сегмента l равна $4{,}3 \cdot 10^{-6}$ мм (43 Å). Для выпрямленной конформации макромолекулы ПЭ (плоский зигзаг), учитывая, что длина связи С—С в сегменте $a = 1{,}54 \cdot 10^{-7}$ мм, получим число связей С—С в сегменте: $n = l/0{,}82\ a = 34$. Это число близко к другим данным о сегменте ПЭ. Таким образом, механизм деформации в области I является сегментальным и характеризуется той же энергией активации, что и вязкое течение, при котором субмикротрещины не возникают. Следовательно, при малых деформациях они также не возникают или их концентрация мала и деформация полимера определяется скоростью кооперативных *гош-транс*-переходов в аморфных прослойках микрофибрилл.

В области II концентрация разрывов цепей существенно возрастает (при $\varepsilon > 14\%$ число разрывов равно 10^{24} м⁻³) и возрастает скорость ползучести, главным образом за счет накопления микроразрывов. Уменьшение активационного объема v свидетельствует о локализации процесса деформации в местах разрыва химических связей. Согласно данным, приведенным в табл. 2.4, характерное значение флуктуационного объема процесса разрушения ПЭ $v_A = 1{,}6 \cdot 10^{-20}$ мм³. Таким примерно должен быть и активационный объем в области II деформации ПЭ. Однако он равен $v = 11 \cdot 10^{-20}$ мм³, т. е. занимает промежуточное положение между v_A и объемом сегмента v_c. Это объясняется тем, что на стадии II ползучесть определяется обоими механизмами. В области II промежуточное значение между энергиями активации сегментального процесса деформации $Q_0 = 42$ кДж/моль и процесса разрыва химических связей $U_0 = 109$ кДж/моль (см. табл. 2.1) имеет и энергия активации.

* *Согласно [5.48], энергии активации α-процесса (стеклования) в ПЭВП и ПЭНП совпадают и равны 51,5 кДж/моль.*

Таким образом, переход от малых деформаций к большим в ориентированном кристаллическом полимере связан с заменой конформационного механизма деформации на деструкционный. Если же полимер подвергать деформации при высоких температурах (в расплаве), то вплоть до больших деформаций действует в основном конформационный механизм. В работах [5.51—5.53] предложена модель дискретного механизма локальной деформации, учитывающая существование микронеоднородностей структуры полимера в аморфном состоянии. Авторы считают, что в любом поперечном сечении образца, подвергнутого растяжению при σ=const, только часть элементов объема (наиболее перенапряженных) растягивается скачком от начального к конечному значению, т. е. что при критическом напряжении цепи переходят скачком из свернутой в выпрямленную конформацию (конформационный *гош-транс*-переход звеньев или их последовательностей в цепи).

При $\sigma \to \infty$ все элементы в сечении стремятся перейти в предельное состояние с кратностью растяжения α_∞. В промежуточном состоянии деформация пропорциональна числу деформированных элементов в сечении с кратностью растяжения α_∞. При $\sigma=0$ все элементы находятся в недеформированном состоянии ($\alpha=1$). Переход элемента из одного состояния в другое происходит по термофлуктуационному механизму и не наблюдается при низких температурах. Кратность α меняется в зависимости от вытяжки всего образца.

Известно, что эффект ориентационного упрочнения связан с уменьшением структурно-чувствительного коэффициента γ в формуле Журкова. Оказалось [5.52, 5.53], что $\gamma=\gamma_0/\alpha$, где α — кратность вытяжки образца, а γ_0 не зависит от условий вытяжки. На основании этих представлений получена приближенная формула:

$$\gamma = \frac{\alpha_\infty}{\alpha} v$$

где v — активационный объем процесса деформации.

Эта формула подтверждается данными, приведенными на рис. 5.8.

Заканчивая этот раздел, следует подчеркнуть, что деформация (ползучесть) и разрушение твердых полимеров под нагрузкой являются разными процессами. В общем случае процесс ползучести определяется межмолекулярными взаимодействиями, а процесс разрушения — прочностью химических связей в полимерных цепях. Если полимер предельно ориентирован или находится ниже $T_{хр}$, когда конформационные переходы не происходят вплоть до разрыва полимера, ползучесть определяется образованием и раскрытием большого числа субмикротрещин, т. е. увеличением свободного объема или микропористости образца.

5.9. Накопление повреждений в нагруженных полимерах

Под нагрузкой при определенных условиях с течением времени происходит накопление внутренних микроповреждений в виде трещин «серебра», микротрещин и субмикротрещин. Число и размеры микроповреждений регистрируется различными методами [5.4, 5.54] (оптическими, рентгеновскими, ЭПР, ИКС, электронной микроскопии и др.). Для исследования крупных микроповреждений, таких как трещины «серебра», применяются методы светорассеяния, а мелких микроповреждений — метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР). Методы ЭПР и ИКС позволяют выявить число элементарных актов разрыва, механизм зарождения микроразрывов. ЭПР дает возможность следить за образованием в полимере свободных радикалов, а ИКС — за образованием новых концевых групп.

В зависимости от структурного состояния, в котором находится полимер, возникают различного типа дефекты. В связи с этим целесообразно выделить три группы твердых полимеров: неориентированные аморфные полимеры (полимерные стекла), неориентированные кристаллические полимеры, ориентированные аморфно-кристаллические полимеры (волокна и пленки).

Полимерные стекла выше $T_{кхр}$ подвергаются растрескиванию, причем повреждения образуются в виде крейзов, или трещин «серебра». Природа появления крейзов, рассмотренная выше, в основном состоит в микрорасслоении материала и образовании микротяжей. Такое растрескивание не приводит непосредственно к разрушению образца. Ниже $T_{кхр}$ органические стекла подвергаются накоплению повреждений той же природы, что полимеры двух других групп.

В одной из первых работ Бреслера, Журкова и др. [5.55] методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на разных полимерах, в том числе ПММА, ПС, ПТФЭ и полиизопрене, исследовалось образование макрорадикалов, возникающих при разрыве макромолекул. Работы в этом направлении были продолжены [5.4, 5.56, 5.57]. Показано, что при приложении нагрузки в полимере появляются сигналы, отвечающие ЭПР-спектру свободных радикалов. С увеличением напряжения скорость образования свободных радикалов растет экспоненциально, как и величина, обратная долговечности. Это свидетельствует о том, что скорость процесса разрушения в основном определяется актами разрыва полимерных цепей. Молекулярная масса полимера при этом уменьшается [5.58]. Максимальное число радикалов, возникающих в полимерных стеклах, $N=10^{14}$ см$^{-3}$, а в кристаллических ориентированных полимерах — $10^{17} \div 10^{18}$ см$^{-3}$, что составляет около 1% всех химиче-

ских связей в полимере. Наблюдаются три стадии процесса: 1) инициирование — образование свободных макрорадикалов под нагрузкой; 2) развитие вторичных реакций (превращения макрорадикалов); 3) обрыв цепных реакций и гибель активных центров.

По мере разрыва цепей накапливаются концевые группы, дающие в ИК-спектре линии поглощения. Поэтому метод ИКС также применяют для регистрации накопления числа разорванных связей [5.59—5.62]. Из данных ЭПР и ИКС следует, что первичным актом разрушения полимера является прямой акт разрыва цепи, приводящий к появлению свободных радикалов с неспаренным электроном на концах разорванной цепи полимера.

Механизм разрушения неориентированных полимеров исследовали методом ИКС Гольдман с сотр. [5.63]. О кинетике накопления повреждений судили по увеличению числа N концевых карбоксильных групп с течением времени действия нагрузки. Наблюдался длительный индукционный период, составляющий до 70% от долговечности, затем шел участок резкого роста N, быстро достигающего насыщения, после которого наступал третий растянутый участок самоускоренного роста числа N.

Как известно [5.64—5.67], процесс повреждения полимеров имеет ряд этапов. Вначале происходит разрыв химических связей с образованием пар свободных радикалов. Далее развивается цепочка вторичных реакций, приводящая к образованию гидропероксида, который затем распадается, вызывая превращение радикалов в неактивные продукты. Наряду с образованием радикалов происходит их рекомбинация и другие процессы их гибели. Возможные схемы механодеструкции рассмотрены в работах [5.64—5.67] и в монографии Барамбойма [3.3].

Инкубационный период объясняется тем, что у полимеров имеются собственные центры (физической и химической природы), способные активно поглощать радикалы («ловушки» радикалов). Поэтому какое-то время, несмотря на разрыв цепей, образование радикалов не регистрируется. Механизм действия «ловушек» радикалов аналогичен действию стабилизаторов, вводимых в полимеры. Влияние σ и T на кинетическую кривую накопления повреждений в полимерах исследовано в работах [5.63, 5.68, 5.69].

Интересный результат получен Бессоновым [5.70]. В капроновом волокне и полистироле (стекло) им обнаружено, что накопление разрушений происходит преимущественно в зоне разрыва образца. За пределами зоны разрыва заметное накопление разрушения происходит только при временах, близких к долговечности.

Особенно детально процесс накопления повреждений исследован в ориентированных полимерах (волокнах и пленках).

Основные результаты подробно изложены в монографии Тамужа и Куксенко [5.54]. Показано, что в кристаллических ориентированных полимерах под нагрузкой образуются преимущественно субмикротрещины с линейными размерами l_0, равными 10—20 нм. Очагами появления субмикротрещин являются аморфные участки микрофибрилл, т. е. слабые места структуры волокон. С течением времени происходит увеличение числа субмикротрещин до определенной максимальной величины (10^{13}—10^{16} см$^{-3}$), близкой к числу аморфных участков в 1 см^3 полимера (10^{17} см$^{-3}$). Стабилизация числа возникающих субмикротрещин объясняется тем, что каждая субмикротрещина блокируется прочными кристаллическими участками соседних микрофибрилл. Образование субмикротрещин происходит при нагрузках, существенно меньших разрывной, и само по себе непосредственно не приводит к разрушению полимера. Только образование разрушающей (магистральной) микротрещины и ее рост приводит к разрушению.

5.10. Явление эмиссии электронов при разрушении полимеров

Явление эмиссии электронов при отрыве полимерной пленки от стекла и при раскалывании твердых тел было открыто Дерягиным, Кротовой и Карасевым [5.71, 5.72]. Поток электронов идет с свежеобразованных (ювенильных) поверхностей, возникающих при нарушении адгезионного контакта или раскалывании, и отчетливо наблюдается при проведении опытов в вакууме, где отсутствует поглощение излучения воздухом. Основной причиной вырывания электронов с поверхности является образование при разрыве тела двойного электрического слоя (противоположные поверхности заряжаются разноименно). Было показано, что при медленном отрыве поток электронов практически отсутствует. Это объясняется тем, что возникшие электрические заряды успевают вследствие проводимости стечь с поверхностей. В результате взаимодействия электронов с веществом как вторичное явление возникает рентгеновское, световое и радиоизлучение.

Физические параметры эмиссии электронов высокой энергии и природа явления подробно изучены в дальнейших исследованиях [5.73—5.75]. Показано, что процесс разрушения адгезионного контакта полимер — твердое тело сопровождается возникновением на ювенильных поверхностях сильных электрических полей (десятки кэВ). Первичный поток электронов из развивающейся трещины состоит из электронов высокой энергии. Их эмиссия происходит с ювенильной поверхности полимера из ловушек электронов с глубиной энергетических уровней 0,1—0,2 эВ. Скорость спада потока электронов зависит от электропроводности материалов адгезионной пары.

Электронная эмиссия и другие виды излучения возникают и при деформации полимеров [3.3, 5.76, 5.77]. Серия работ по изучению электронной эмиссии при деформировании и разрушении ПЭ, ПЭТФ, полиизопрена и других полимеров была выполнена Закревским и Пахотиным [5.78, 5.79]. Ими показано, что при растяжении полимеров в вакууме возникает электронная эмиссия, интенсивность которой зависит от величины деформации и напряжения, температуры и скорости растяжения. Зависимость интенсивности эмиссии от растягивающего напряжения является экспоненциальной.

Надмолекулярная структура полимера влияет на эмиссию. Существует взаимосвязь между явлением испускания электронов и процессом разрушения полимера. Электроны выходят в вакуум после разрушения ловушек, захвативших электроны в процессе автоионизации сильно растянутых связей в макромолекулах. При этом автоионизация макромолекул происходит, по-видимому, путем туннельного перехода электронов с локальных донорных уровней, возникающих при растяжении химических связей, в глубокие ловушки. И вследствие ослабления в них химических связей ионизированные макромолекулы нагруженных полимеров распадаются на макроионы и свободные макрорадикалы. Отсюда сделан вывод об основной роли ионизационного механизма разрыва напряженных химических связей в полимерных цепях, находящихся в наиболее дефектных участках полимера, обогащенных глубокими ловушками. Такими дефектными участками являются приповерхностные слои полимера, поэтому при растяжении центры эмиссии возникают вначале на краях образцов. Иначе говоря, механическое разрушение имеет черты электрофизического процесса.

Возвращаясь к энергетическому аспекту разрушения полимеров, рассмотренному в гл. 4 при термодинамическом подходе, можно уточнить природу поверхностных механических потерь. В эти потери кроме излучения неравновесных фононов при сбросе энергии атомами разорванных концов химической связи (δQ_3) входят потери в виде эмиссии электронов, которые обозначим δQ_4. Отличие потерь δQ_4 от δQ_3 состоит в том, что они зависят от скорости роста трещины, тогда как потери δQ_3 от нее не зависят.

5.11. Разрушение полимеров в электрических полях и электрические заряды, возникающие при деформации полимеров

Под электрической прочностью диэлектриков, в том числе полимеров, понимают сопротивление материала электрическому пробою. Если полимер помещен в некоторое заданное внешнее электрическое поле, то необходимо определенное время, чтобы

произошел пробой. Это время называется электрической долговечностью полимеров, оно аналогично механической долговечности полимера, находящегося под действием механических сил. Электрическая долговечность полимеров была исследована в работах Багирова, Абасова и др. [5.80, 5.81].

Температурно-временная зависимость электрической прочности (напряженности электрического поля E, при котором происходит пробой) подчиняется уравнению, аналогичному уравнению Журкова:

$$\tau_э = A_э \exp \frac{W_0 - \gamma_э E}{kT},$$

где $\tau_э$ — время жизни образца без пробоя при заданном электрическом поле E, или электрическая долговечность полимера; $A_э = 10^{-12}$ с [численно практически совпадает с постоянной A в формуле Журкова (5.2)] W_0 — потенциальный барьер, или энергия активации процесса пробоя при $E=0$; $\gamma_э$ — структурный коэффициент, зависящий от типа полимера и его структуры.

Авторы считают, что механизм пробоя в полимерах в основном тепловой. Поэтому понятна роль тепловых флуктуаций, и $\tau_э$ есть время ожидания локальной тепловой флуктуации, при которой температура достаточно высока, чтобы носители тока — электроны приобрели подвижность. Если предположить, что элементарным актом в движении электрона является его перемещение вдоль внешнего поля на межатомное расстояние λ_0, то элементарная работа равна $\delta W = f\lambda_0$, где f — сила, приложенная к электрону, равная $f = e\varkappa E$ (e — заряд электрона, $\varkappa E$ — локальная напряженность электрического поля, превышающая напряженность внешнего поля E в отдельных местах структуры в $\varkappa$ раз, $\varkappa$ — коэффициент локального электрического перенапряжения, возникающего вследствие микронеоднородности структуры полимера и различных дефектов структуры).

Таким образом, $\delta W = e\lambda_0\varkappa E$, и отсюда $\gamma_э = e\lambda_0\varkappa$ (размерность $\gamma_э$ — электрический заряд, умноженный на длину).

Для ПЭ $W_0 = 109—113$ кДж/моль, что совпадает с U_0 для механической долговечности полиэтилена (см. табл. 2.1). Следовательно, локальный электрический пробой и перенос электрона происходит, когда вследствие термофлуктуации и действия поля E разрываются химические связи. При этом разрыв происходит по слабым химическим связям в полимерной цепи ПЭ. Несомненно, что явление перемещения электрона аналогично по механизму эмиссии электронов при механическом деформировании и разрушении полимеров, но в отличие от эмиссии электрона в вакууме, эмиссия электрона в среде характеризуется длиной пробега электрона.

В работе [5.82] установлено, что при деформировании полимеров, в частности ПММА, на поверхности материала и в вершине трещины разрушения возникают электрические заря-

ды. Механизм появления зарядов, вероятно, тот же, что и в опытах Закревского и Пахотина — автоионизация макромолекул при деформации полимера. Возникающие электрические заряды оказывают влияние на кинетику диффузии жидкости к вершине микротрещины и в объем материала и влияют, следовательно, на процесс разрушения полимеров в жидких средах. Электрическое поле снижает механическую прочность полимеров.

Действие электрических разрядов на полимеры, имитирующее электрическое старение полимера, находящегося в электрическом поле, рассмотрено в монографиях Багирова и др. [5.83] и Сажина с сотр. [5.84]. Так, если полимер предварительно обрабатывается электрическими разрядами, то энергия активации пробоя такого материала W_0 не меняется, но наблюдается изменение электрической прочности и долговечности, вызванное изменением коэффициента $\gamma_э$ (за счет изменения коэффициента перенапряжения $\varkappa$, так как λ_0 — длина межатомной связи и заряд электрона не изменяются). Абасовым исследовался также процесс совместного действия на полимер электрического и механического полей.

5.12. Разрушение полимеров при различных видах напряженного состояния

Систематических исследований по этому важному вопросу в настоящее время нет. Попытка систематизировать имеющиеся данные сделана в монографии [5.85].

К простейшим видам напряженного состояния и деформации относятся: одноосное растяжение и сжатие, двухосное растяжение, трехосное растяжение и сжатие, а также сдвиг. Практически важно знать, как ведут себя полимеры при различных видах деформации в хрупком и квазихрупком состояниях. Поскольку температура хрупкости $T_{хр}$ зависит от вида напряженного состояния, то полимер при одном виде деформации разрушается хрупко, а при другом — квазихрупко или пластически. Например, по данным [5.86], предел вынужденной высокоэластичности $\sigma_в$ ПММА при одноосном сжатии в 1,65 раза больше, чем при растяжении. Это значит, что температура квазихрупкости $T_{кхр}$ при сжатии выше, чем при растяжении. Хрупкая прочность при сжатии значительно больше, поэтому температура хрупкости $T_{хр}$ ниже, чем при растяжении. Следовательно, интервал квазихрупкого разрушения при сжатии шире.

Айнбиндер с сотр. [5.85] наблюдали, что термореактивные пластмассы при растяжении разрушались хрупко, а при сжатии достигался предел вынужденной высокоэластичности и

разрушение происходило путем сдвига под углом 45° к оси образца. С этими образцами производились такие же опыты при гидростатическом давлении. С повышением гидростатического давления $\sigma_в$ практически не меняется, а хрупкая прочность $\sigma_{хр}$ возрастает. Поэтому вначале при увеличении гидростатического давления p образец рвется хрупко, а при больших p величина $\sigma_{хр}$ становится больше $\sigma_в$ и образец разрушается пластически. Гидростатическое давление усиливает межмолекулярное взаимодействие. Поэтому, если ползучесть полимеров зависит от межмолекулярного взаимодействия, то следует ожидать эффекта, обратного тому, который наблюдается при действии пластификаторов и других активных жидких сред. В работе [5.87] показано, что скорость ползучести волокна полипропилена при давлении 100 МПа снижается на три порядка.

Основным с точки зрения физики разрушения полимеров является вопрос о единстве термофлуктуационных механизмов процессов разрушения при различных видах напряженного состояния [5.88—5.93]. На основании данных для металлов, полученных Степановым с сотр. [5.88, 5.89], пришли к выводу, что при изменении вида напряженного состояния энергия активации может меняться. Однако Журков [5.90] привел данные, не подтверждающие этот вывод. Таким образом, вопрос остается открытым.

Журковым с сотр. доказано, что природа разрушения полимеров связана с термофлуктуационным механизмом разрыва полимерных цепей. Предложено уравнение долговечности $\tau = \tau(\sigma, T)$ в виде экспоненциального закона с тремя постоянными, имеющими определенный физический смысл. Сформулирована кинетическая концепция разрушения тел, заключающаяся в том, что основной причиной разрыва химических связей в полимерной цепи является тепловое движение и флуктуации локальной кинетической энергии. Применение уравнения долговечности Журкова сопряжено с определенными трудностями: 1) не указаны границы применимости уравнения; 2) не указаны состояния твердого полимера, для которых применимы результаты проверки уравнения Журкова; фактически почти все экспериментальные данные получены для квазихрупкого состояния; 3) существует неопределенность в физической трактовке предэкспоненты τ_0.

Данные по кинетике термической деструкции полимеров, полученные методами термогравиметрии, масс-спектрометрии, ИКС и ЭПР приводят к выводу о том, что в полимерной молекуле химические связи главной цепи валентностей (например, связи С—С) в общем случае могут быть трех типов: слабые, прочные и высокопрочные. Энергия активации разрушения полимера зависит от относительного содержания связей каждого типа. Это обстоятельство разъясняет противоречие в данных об энергии активации, полученных разными авторами для одного и того же полимера.

В работах Степанова с сотр. выяснено, что в хрупком и квазихрупком состояниях полимера закономерности термофлуктуационного механизма разрушения отличаются, что, возможно, связано с отличием в релаксационных явлениях и переходом от механизма группового разрыва полимерных цепей к механизму разрыва отдельных цепей при переходе из хрупкого в квазихрупкое состояние. Что касается вопроса о взаимосвязи процессов разрушения и деформации полимеров, Степановым с сотр. выяснено, что, хотя оба процесса идут одновременно, природа их различна. Процесс разрушения связан с разрывом химических связей, а процесс деформации (ползучести) — с преодолением межмолекулярных взаимодействий. Выяснено, что процесс ползучести в общем случае идет как за счет изменения конформации цепей (высокоэластической деформации), так и за счет появления свободного объема, возникающего из-за накопления под нагрузкой внутренних повреждений в виде микропор при раскрытии субмикро - и микротрещин.

Электрофизические явления при деформации и разрушении полимеров играют существенную роль; автоионизационный механизм является одним из возможных механизмов разрыва полимерных цепей под нагрузкой. При разрушении, сопровождающемся образованием свободных поверхностей, возникает эмиссия электронов. Из этого следует, что к различным видам энергетических потерь при разрушении нужно добавить эмиссию электронов.

Все экспериментальные данные, обсуждавшиеся в этой главе, относятся к разрушению и кинетике распространения микротрещин в твердых полимерах (кристаллические полимеры ниже температуры плавления и аморфные полимеры ниже температуры стеклования). Такие полимеры почти всегда являются низкопрочными, но имеют большую практическую важность как конструкционные, строительные и материалы другого назначения.

6 ТЕОРИЯ ПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ В ХРУПКОМ И КВАЗИХРУПКОМ СОСТОЯНИЯХ

Различные физические теории, объясняющие временны́е эффекты прочности твердых тел и полимеров, основываются на положении, что процесс разрушения есть активационный процесс разрыва тех или иных связей и что энергия активации снижается, а вероятность и скорость разрушения возрастают при увеличении приложенного напряжения. Иначе говоря, термофлуктуационные теории прочности полимеров приводят к основному выводу кинетической концепции Журкова: процесс разрушения определяется тепловым движением и термофлуктуациями, вызывающими разрыв связей, а приложенное напряжение изменяет вероятность разрыва связей.

Чтобы связать между собой атомно-молекулярные процессы и микроскопическое разрушение полимера, необходимо ввести некоторый локальный критерий, устанавливающий основную причину разрыва образца. Предложено два принципиально различных критерия разрушения. Первый основывается на представлении о том, что микротрещины не играют существенной роли и разрыв образца происходит тогда, когда в данном сечении число разорванных связей достигает некоторого критического значения (от 50 до 100% связей) [6.1]. Как следует из гл. 2, такого взгляда на механизм разрушения полимеров придерживались Журков и др. исследователи, и это в основном верно для разрушения твердого тела в высокопрочном состоянии в отсутствие микротрещин. Механизмы и теории разрушения в высокопрочном состоянии были обсуждены в гл. 3. Второй локальный критерий основан на представлении о том, что микротрещины и их рост под нагрузкой играют определяющую роль в процессе разрушения. Механика разрушения (см. гл. 4) рассматривает теорию трещин и устанавливает критерии их роста, как правило, без учета термофлуктуационного механизма.

Второй критерий, применимый к разрушению низкопрочных материалов, представляется более фундаментальным, так как определяет прочность громадного большинства технических, в том числе конструкционных материалов. Обычно в образцах или деталях из материалов, находящихся в хрупком состоя-

нии, всегда имеются начальные микротрещины и наиболее опасная из них определяет прочность и долговечность. В полимерах, находящихся в квазихрупком состоянии, например в полимерных стеклах, также имеются начальные микротрещины. В других случаях (полимерные волокна) микротрещины отсутствуют, но имеются слабые места (аморфные участки микрофибрилл). Уже при малых нагрузках в слабых местах образуются субмикротрещины, которые вследствие наличия прочных кристаллических участков микрофибрилл являются стабильными и непосредственно не приводят к разрушению. Разрыв полимерного волокна происходит от одной из микротрещин, возникшей из ряда субмикротрещин или на стыке микрофибрилл. При больших нагрузках к разрушению приводит одна из наиболее опасных микротрещин. Поэтому термофлуктуационная теория в первую очередь должна рассмотреть механизм и условия роста микротрещин в полимерах.

6.1. Термофлуктуационные теории прочности полимеров, не имеющих микротрещин

Идеи о роли тепловых флуктуаций в разрушении твердых тел выдвигались Смекалем [6.2], Александровым [6.3], Коксом [6.4], Понселе [6.5], а также автором монографии. Журковым с сотр. на основе фундаментальных исследований кинетики разрушения твердых тел предложена концепция о термофлуктуационной природе прочности и сформулирован кинетический подход к процессу разрушения. Степановым с сотр. эта концепция развита и уточнена для хрупкого состояния и перехода к квазихрупкому разрушению, выяснено принципиальное отличие процесса деформации от разрушения твердых тел. Теория разрушения полимерных цепей и полимеров в высокопрочном состоянии на основе этой концепции развита Губановым и Чевычеловым, Разумовской, Савиным, Мелькером, Веттегреном и другими исследователями.

Модель разрыва химических связей твердого тела, который связан с переходом через потенциальный барьер, по-видимому, впервые была четко рассмотрена Гиббсом и Катлером [6.6], а затем Стюартом и Андерсоном [6.7], которые ввели понятие о барьере, исходя из представлений Эйринга о переходе через потенциальный барьер, происходящем при разрыве химических связей простых молекул. Модель Эйринга является одноуровневой и, строго говоря, применима только к отдельным невзаимодействующим молекулам, а не к твердому телу. Двухуровневую модель разрыва химической связи в вершине трещины впервые предложили Стюарт и Андерсон [6.7].

Наиболее последовательную теорию без учета микротрещин предложил Бикки [6.1, 6.8] для долговечности полимерных

стекол. Пусть p — вероятность того, что накопленная в химической связи энергия достаточна для ее разрыва, а ν_0 — частота валентных колебаний атомов. За 1 с будет возникать ν_0 ситуаций, при которых возможен обрыв связи. Вероятность того, что связь оборвется за промежуток времени dt равна $p\nu_0 dt$, а вероятность того, что связь не оборвется в течение времени t, есть $(1-p)^{\nu_0 t}$. Если N_0 — исходное число нагруженных связей, то число связей, оставшихся неразорванными в течение времени t, равно $N=N_0(1-p)^{\nu_0 t}$, а число связей, которые разрываются в интервале от t до $t+dt$, составляет

$$-dN = N_0 (1-p)^{\nu_0 t} p\nu_0 dt$$

После интегрирования имеем:

$$\frac{N}{N_0} = 1 + \frac{p\left[1-(1-p)^{\nu_0 t}\right]}{\ln(1-p)}$$

Если p мало́, то $\ln(1-p) \approx -p$, и $N/N_0 = \exp(-p\nu_0 t)$.

С течением времени нагрузка на одну цепь будет возрастать от значения f_0 при $t=0$, до значения f в момент времени t. Если нагрузка постоянна, то $N_0 f_0 = Nf$ и поэтому $f=f_0\exp(p\nu_0 t)$. Поскольку f начинает быстро расти при $p\nu_0 t \to 1$, то это условие принимается в качестве критерия разрушения. Тогда долговечность $\tau = 1/(p\nu_0)$.

Если $\tau_0 = 1/\nu_0$, то $\tau = \tau_0/p$. Энергия связи U_0 понижается при $f \neq 0$ на величину $\delta A = f(\lambda_m/2)$, где λ_m — абсолютное удлинение связи перед разрывом. Следовательно, вероятность p определяется формулой Больцмана следующего вида:

$$p = \exp\left(-\frac{U_0 - \frac{\lambda_m}{2} f}{kT}\right)$$

В момент разрыва $p\nu_0 t \approx 1$ и $f = f_0 e$, так что критическое значение вероятности равно

$$p_к = \exp\left(-\frac{U_0 - \frac{\lambda_m}{2} e f_0}{kT}\right)$$

Так как все связи нагружены одинаково (микротрещин нет), то $f_0 = F/N_0$, где F — приложенная растягивающая сила ($F = \sigma s$). Поэтому $f_0 = \sigma s/N_0 = \sigma s_0$, где s_0 — площадь поперечного сечения, приходящаяся на одну рвущуюся цепь. В результате получим:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{U_0 - e\frac{\lambda_m}{2} s_0\sigma}{kT}\right)$$

Таким образом, получается формула Журкова (5.2), если считать, что $\gamma = (e\lambda_m/2)s_0 = (e/2)v_A$, где v_A — флуктуационный

объем. Так как в отсутствие трещин коэффициент перенапряжения $\beta=1$, то, следуя обычной интерпретации $\gamma=\beta v_A$, получим $\gamma=v_A$, т. е. отличие теории Бикки в том, что в ней γ больше v_A в $e/2=1{,}35$ раза. Уравнения Бикки не согласовывалось с результатами опытов для ПММА и ПС, так как реальные образцы этих полимеров содержали микротрещины, для которых $\beta\neq1$.

Бикки [6.8, 6.9] предложил также молекулярную теорию прочности линейных полимеров выше температуры стеклования и теорию прочности сшитых эластомеров. Для обоих типов материалов моделью полимера служит пространственная сетка, но с узлами различной природы. Автор считает и (это доказано в последующем многими исследователями), что линейный полимер представляет собой молекулярную сетку с узлами, в которых действуют физические связи, а сшитый эластомер — сетку с гораздо более прочными химическими поперечными связями.

В. Кун и Г. Кун [6.10] предложили механизм разрушения сетчатых полимеров выше T_c, основанный на статистической модели хаотически перепутанной сетки цепей. При растяжении каждая цепь претерпевает аффинную деформацию. Цепь рвется, как только ее растяжение превышает некоторое критическое значение. Вследствие наличия в полимерной сетке коротких и длинных цепей между узлами вначале рвутся короткие (самые напряженные) цепи, затем более длинные и т. д. Этот процесс при некотором растяжении полимера становится катастрофическим, и образец рвется. Бикки исходит из подобной гипотезы разрушения.

Как ни странно, такое представление о механизме разрыва полимеров широко распространено, хотя этот механизм маловероятен, поскольку допущение об аффинности деформации цепей в области больших напряжений не соответствует реальной картине процесса деформации. Цепь, которая подвергается сильному натяжению, может не разорваться, а перетянуть соседние узлы в новые положения (локальная релаксация деформации). Исследования автора монографии [5.7] привели к выводу о том, что реальный механизм разрушения сшитых и линейных полимеров выше T_c отличается от представлений В. Куна, Г. Куна и Бикки. К такому же выводу пришли Патрикеев [6.11] и др.

Согласно [5.7], разрушение полимеров выше T_c происходит путем прорастания дефектов последовательно через все сечение образца. Таким образом, недостатком теорий Бикки и др. является их отрыв от представлений и методов механики разрушения и математической теории трещин, неучет которых приводит к количественно неправильным результатам. Недостатком большинства теорий длительного разрушения, по мнению Берри [6.1], является то, что они предсказывают конечное время разрушения ненагруженного образца.

6.2. Молекулярная модель трещины

При хрупком или квазихрупком разрушении, согласно молекулярной модели трещины [1.3, 5.7, 6.12], в ее вершине происходит последовательный разрыв (и восстановление) химических связей, которые сопровождаются затратой кинетической энергии на преодоление потенциальных барьеров.

Молекулярная модель микротрещины (рис. 6.1) является обобщением известных моделей трещин Гриффита и Ребиндера. На границе перехода от области «сплошности» к свободной поверхности (штриховая линия) происходит разрыв связей между атомами (у полимеров рвутся связи С—С или другие химические связи). В момент, зафиксированный на рис. 6.1, атомы 1—5 находятся еще в объеме тела, а 6—10 и далее — на свободных поверхностях; следовательно, следующий акт разрыва связи сведется в основном к переходу 5—6.

Вследствие тепловых флуктуаций атомы в вершине трещины время от времени приобретают кинетическую энергию, достаточную для разрыва связи или ее восстановления, если произошел разрыв связи. Как процесс разрыва, так и процесс восстановления связей при $\sigma=0$ сопровождается затратой кинетической энергии на преодоление потенциальных барьеров U_0 и U_0' (рис. 6.2). Аналогичная двухуровневая модель разрыва полимерной цепи рассмотрена в гл. 2 (переход атома из внутреннего в концевое состояние). Двухуровневая модель, приведенная на рис. 6.2, введена автором [2.9, 5.7] и независимо Стюартом и Андерсоном [6.7]. Кинетические энергии частиц, численно равные указанным потенциальным барьерам, являются соответственно энергиями активации процессов разрыва и восстановления связей. Разность потенциальных барьеров представляет собой потенциальную поверхностную энергию, практически равную свободной поверхностной энергии, возникающей при разрыве одной связи. Потенциальная энергия атомов в объеме с некоторым приближением может рассматриваться как функция расстояния между частицами в направлении растяжения, т. е. как функция расстояния между атомами x, а для частиц, находящихся на свободной поверхности (после разрыва связей), — как функция расстояния x' (см. рис. 6.1).

В ненагруженном твердом теле $x=\lambda_0$ и $x'=\lambda_0'$, что соответствует равновесному межатомному расстоянию в объеме и равновесному межатомному расстоянию в поверхностном слое по нормали к поверхности. Следовательно, левый минимум на рис. 6.2 соответствует равновесному положению частиц в объеме, вдали от трещины, правый — равновесному положению частиц на свободных поверхностях трещины. Максимум на кривой потенциальной энергии возникает вследствие того, что на процесс разрыва связей влияют соседние атомы, находящиеся

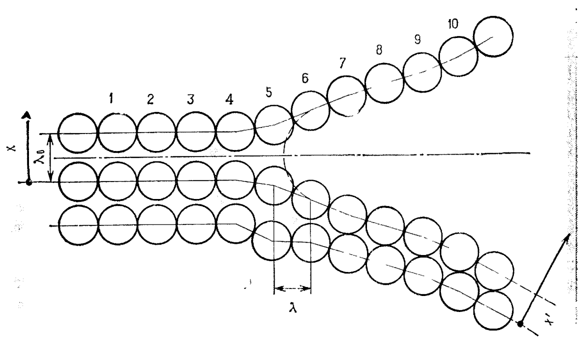


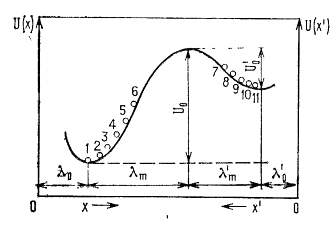
Рис. 6.1. Молекулярная модель микротрещины. Пояснения в тексте.

в следующих атомных слоях. Их взаимодействие с атомами, выходящими после разрыва связей на поверхность микротрещины, характеризуется межатомным расстоянием x', причем у вершины трещины это расстояние максимально. В разгруженном материале вероятность нахождения частиц в левом максимуме кривой потенциальной энергии больше, чем в правом.

При отсутствии осложняющих обстоятельств — коррозионных процессов и поверхностно-активной среды, проникшей в устье микротрещины, последняя после разгрузки будет смыкаться. В нагруженном материале ($\sigma \neq 0$) растягивающее напряжение способствует разрыву связей и препятствует их восстановлению, следовательно, для разрыва связей требуется меньшая, а для их восстановления — большая кинетическая энергия, чем в ненагруженном состоянии (рис. 6.3). При увеличении растягивающего напряжения вероятность разрыва связей возрастает, а их восстановления — уменьшается, более вероятным становится разрыв связей, и микротрещина растет. Напряжение σ_0, при котором вероятности разрыва и восстановления связей равны, есть безопасное напряжение образца.

На первой стадии вследствие медленного роста микротрещины на поверхности разрыва образуется гладкая или зеркальная зона разрушения, на второй стадии, протекающей с большой скоростью, близкой к скорости распространения поперечных упругих волн в твердом теле, возникает шероховатая зона разрушения. Разрушение на второй стадии происходит по механизму, который Гриффит считал единственным и характерным для хрупких тел. Этот механизм разрушения Смекаль назвал атермическим.

Рис. 6.2. Двухуровневая модель Стюарта — Андерсона — Бартенева разрыва химических связей в вершине трещины при $\sigma=0$, (λ_0 и λ'_0 — межатомные расстояния в объеме и на поверхности λ_m и λ'_m — расстояния между экстремумами, U_0 и U'_0 — потенциальные барьеры разрыва и рекомбинации связи соответственно.



Согласно кинетической концепции разрушения, роль внешнего напряжения сводится к уменьшению кинетической энергии, необходимой для преодоления барьера, т. е. к уменьшению энергии активации разрыва связей и тем самым к увеличению вероятности разрыва связей в твердом теле. Сам же акт разрыва представляет собой флуктуацию локальной кинетической энергии, возникающую в результате подхода к вершине микротрещины фонона достаточной энергии и завершающуюся разрывом химических связей. Отсюда следует, что флуктуационный механизм разрушения можно назвать разновидностью фононного механизма разрушения. Тот факт, что в большинстве случаев для полимеров в квазихрупком состоянии энергия активации разрушения практически совпадает с энергией соответствующих химических связей, привел к заключению, что разрушение полимера выше $T_{хр}$ происходит путем квазинезависимых разрывов отдельных полимерных цепей.

Проследим за движением малого участка λ_π периметра, или фронта микротрещины. При каждой достаточно большой флуктуации происходит разрыв одной или нескольких цепей, и микротрещина внедряется на глубину, равную λ.

В модели трещины (см. рис. 6.3) разрыву связей соответствует переход атомов углерода или других атомов, образующих химические связи, из одного потенциального минимума (точка A) в другой (точка C) через барьер $U=U_0-v_A\sigma^*$, а восстановлению связей — переход в обратном направлении через барьер $U'=U_0'+v_A\sigma^*$, где U_0, U_0' — потенциальные барьеры при $\sigma=0$ (см. рис. 6.2), v_A — флуктуационный объем, σ^* — локальное растягивающее напряжение, действующее на связи в вершине трещины. Флуктуационный объем рассчитывается по формуле $v_A=\lambda\lambda_\pi\lambda_m$, где λ_π — протяженность элементарного отрезка фронта трещины, состоящего из одной или нескольких связей, охваченных флуктуацией, λ_m — расстояние между минимумом и максимумом кривой потенциальной энергии, описывающей процессы разрыва и восстановления связей (см. рис. 6.3). Величины λ и λ_π могут быть рассчитаны на основе данных о строении полимера. Если λ_0 — межмолекулярное расстояние в полимере (расстояние между соседними цепями),

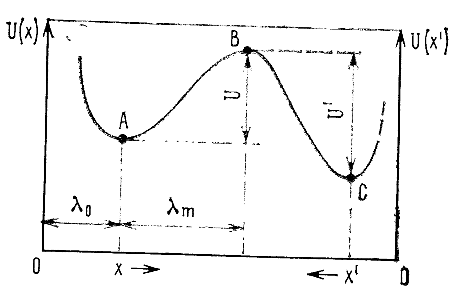


Рис. 6.3. Двухуровневая модель Стюарта — Андерсона — Бартенева химических связей в вершине трещины при $\sigma \neq 0$ ($U=U_0-v_A\sigma^*$, $U'=U'_0+v_A\sigma^*$).

то для ориентированного полимера $\lambda=\lambda_0$, а $\lambda_\pi=\lambda_0$, если при флуктуации рвется только одна полимерная цепь, и $\lambda_\pi=n\lambda_0$, если рвется группа из n цепей. Для неориентированного полимера $\lambda=3\lambda_0$, так как из трех цепей в среднем только одна цепь работает на разрыв, а $\lambda_\pi=\lambda_0$, если при флуктуации рвется одна цепь, и $\lambda_\pi=n\lambda_0$, если рвется группа из n-цепей.

В гл. 2 рассматривался вопрос о значении λ_m (см. табл. 2.3). Для связей С—С наиболее вероятное значение $\lambda_m=0,9\cdot10^{-7}$ мм ($\pm10\%$). Для С—N и других химических связей в указанных пределах ошибки также можно принять это значение. В табл. 2.4 для ПЭ и ПА (капрона) приведены значения $\lambda_0=4,4\cdot10^{-7}$ мм и $\lambda_0=4,2\cdot10^{-7}$ мм соответственно. Если при флуктуации рвется одна цепь, то для ориентированного ПЭ $v_A=1,7\cdot10^{-20}$ мм³, а для ориентированного капрона $v_A=1,6\cdot10^{-20}$ мм³. Для ориентированных полимеров можно принять наиболее вероятное значение $v_A=1,6\cdot10^{-20}$ мм³ ($\pm20\%$). Для неориентированных полимеров — полимерных стекол, если рвется одна цепь, то $v_A=3\lambda_0^2\lambda_m=4,8\cdot10^{-20}$ мм³. Эти значения v_A наиболее вероятны для упомянутых неориентированных полимеров, различие между ними укладывается в указанные $\pm20\%$.

В квазихрупком состоянии полимера $n=1$, а в хрупком состоянии следует предположить, что $n>1$. Это объясняется тем, что в квазихрупком состоянии в вершине трещины происходит вынужденная высокоэластическая деформация и полимерные цепи ведут себя как квазинезависимые. В хрупком состоянии полимерные цепи вследствие отсутствия молекулярной подвижности в вершине не могут разрываться квазинезависимо, без участия соседних. Если область перенапряжения и флуктуация охватывает несколько полимерных цепей, то происходит групповой разрыв связей. Групповой механизм разрыва связей в полимерной цепи обоснован теоретически [4.91], а также методом машинного моделирования (см. гл. 2).

При некотором напряжении σ_0^* в вершине трещины имеем $U_0-v_A\sigma^*=U_0'+v_A\sigma^*$, и, следовательно, вероятности разрыва и восстановления связей равны, что соответствует состоянию динамического равновесия между этими процессами; трещина при этом не растет. Напряжение σ_0^*, равное

$$\sigma_0^*=(U_0-U_0')/2v_A \qquad (6.1)$$

можно назвать безопасным локальным напряжением. Оно является постоянной материала.

При критическом напряжении

$$\sigma_к^*=U_0/v_A \qquad (6.2)$$

энергия активации обращается в нуль ($U=U_0-v_A\sigma^*=0$), и происходит переход от активационного термофлуктуационного механизма разрыва связей к безактивационному атермическому, при котором разрыв связей происходит под действием механической силы и для разрыва не требуется тепловых флуктуаций.

Разумовская и Зайцев [6.13] внесли уточнения в активационную модель трещины, применив метод машинного моделирования. Авторы отмечают, что результаты машинного моделирования трещин в кристаллической решетке приводят к выводу, что если на фронте трещины при разрыве связи возникнет перегиб, то он будет распространяться безактивационно и весь фронт трещины продвинется, увеличив длину трещины на λ. Кроме того, из-за многочисленных дефектов, вакансий, микронеоднородностей и т. д. в полимере имеются многочисленные пути стока перегиба, и в результате разрыва одной связи только малый участок фронта трещины продвигается вперед. Это один из вариантов группового разрыва связей в хрупком состоянии.

Результаты машинного моделирования показали также, что барьер U', препятствующий смыканию поверхностей трещины, исчезает при малых нагрузках. Объясняется это тем, что между поверхностями трещины действуют ван-дер-ваальсовы силы притяжения, малая внешняя нагрузка не в состоянии их уравновесить, и трещина безактивационного захлопывается. Заметим, однако, что ван-дер-ваальсовы силы в 10—100 раз слабее химических. Поэтому они вызовут лишь незначительное уменьшение барьера рекомбинации химических связей U', а это приведет к незначительному увеличению безопасного напряжения σ_0^*. В работе [6.13] при моделировании трещины в кристаллической решетке используется язык дислокаций, в связи с этим в ней дана сводка литературы по дислокационному механизму разрушения твердых тел.

6.3. Скорость роста трещины в нагруженном полимере

Из модели трещины и представлений о термофлуктуационном механизме разрыва связей следует вполне определенная зависимость скорости роста трещины от напряжения и температуры. Эта зависимость является исходной для расчета долговечности твердых тел и разработки теории долговечности полимеров. Термофлуктуационная теория, развитая автором данной

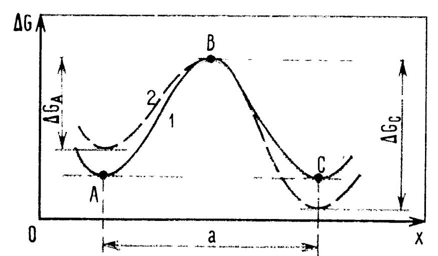


Рис. 6.4. Схема Тобольского и Эйринга перехода атома при разрыве химической связи из минимума A в минимум C через потенциальный барьер B для $\sigma=0$ (кривая 1) и $\sigma\neq0$ (кривая 2); ΔG — изменение свободной энергии атома при разрыве (ΔG_A) и восстановлении (ΔG_C) связи, x — координата в направлении разрыва химической связи; a — межатомное расстояние.

монографии, основана на предложенной модели трещины и модели разрушения твердого тела [1.3, 2.9, 5.7, 6.14].

Одна из первых теорий временной зависимости прочности с учетом роста трещин была предложена Тобольским и Эйрингом [6.15]. Затем эта теория развивалась другими исследователями [6.16, 6.17]. Схема Тобольского и Эйринга представлена на рис. 6.4, откуда следует, что в ненапряженном состоянии свободная энергия атома до и после разрыва одна и та же. Но это неверно, так как до разрыва связи атом находится в объеме, а после разрыва — на поверхности, т. е. A и C — два разных состояния, и это учитывает модель, приведенная на рис. 6.2. Поэтому в схеме, показанной на рис. 6.4, безопасное напряжение равно нулю. В действительности схема Тобольского и Эйринга применима к механизму вязкого течения, диффузии и других процессов переноса. В модели разрушения этих авторов непонятно, почему атому приписываются свойства макроскопической системы в виде свободной энергии. Кроме того, расстояние между двумя минимумами при разрыве связи — понятие неопределенное, так как после разрыва атом скачком уходит на свободную поверхность. Правильно вводить расстояния λ_m и λ'_m (см. рис. 6.2). Для диффузии же атома расстояние a имеет физический смысл как расстояние между двумя соседними равновесными положениями атома.

В монографии [6.16] приведено например, уравнение для скорости разрыва связей:

$$v=-\frac{dN}{dt}=N\frac{kT}{h}e^{-\Delta G^*/kT}\,2\,\mathrm{sh}\,\frac{\lambda_m s\sigma^*}{kT} \qquad (6.3)$$

где N — число связей в поперечном сечении образца; h — постоянная Планка; ΔG^* — свободная энергия активации процесса разрыва; λ_m — длина, на которой действуют межатомные силы при разрыве связи; $s\approx\lambda^2_0$ — поперечное сечение полимерной цепи; σ^* — локальное напряжение в вершине трещины.

Расчет σ^* является предметом механики разрушения и в работах [6.15—6.17] не приводится. Только при $\sigma^*=0$ скорость разрыва связей равна нулю (безопасное напряжение отсутствует). Величина kT/h есть максимальная частота атомных колебаний ν_0 при данной температуре (при 300 K эта частота равна $\nu_0=0{,}6\cdot10^{13}$ с$^{-1}$).

Возвращаясь к модели разрушения, учтем, что частоты флуктуаций, приводящих к разрыву и восстановлению химических связей в вершине трещины, равны

$$\nu_1=\nu_0\exp\left(-\frac{U_0-v_A\sigma^*}{kT}\right);\qquad \nu_2=\nu_0\exp\left(-\frac{U_0'+v_A\sigma^*}{kT}\right) \qquad (6.4)$$

где ν_0 — частота колебания атомов в полимерной цепи.

Например, в карбоцепных полимерах, по данным ИК-спектроскопии [6.18—6.20], волновое число для связей С—С $K_\lambda=1000$—1100 см$^{-1}$, а следовательно, максимальная частота колебаний атомов углерода в полимерных цепях $\nu_0=cK_\lambda$, где $c=3\cdot10^{10}$ см/с — скорость света. Отсюда получим $\nu_0=(3\div3{,}3)\cdot10^{13}$ с$^{-1}$. Для дальнейших расчетов примем $\nu_0=3\cdot10^{13}$ с$^{-1}$.

Флуктуационные скорости роста и смыкания трещины равны соответственно: $v_1=\lambda\nu_1$ и $v_2=\lambda\nu_2$. Следовательно, фактическая скорость роста трещины равна $v=v_1-v_2$. При безопасном напряжении скорости v_1 и v_2 равны, и трещина не будет расти, находясь в динамическом равновесии.

Выражение для термофлуктуационной скорости роста трещины имеет следующий вид:

$$v=\lambda\nu_0\left[\exp\left(-\frac{U_0-v_A\sigma^*}{kT}\right)-\exp\left(-\frac{U_0'+v_A\sigma^*}{kT}\right)\right] \qquad (6.5)$$

Если учесть (6.1), то

$$v=2\lambda\nu_0\,e^{-(U_0-v_A\sigma_0^*)/kT}\,\mathrm{sh}\,\frac{v_A(\sigma^*-\sigma_0^*)}{kT} \qquad (6.6)$$

Как видно из (6.6), $v=0$ не при $\sigma^*=0$, а при безопасном напряжении σ^*_0. При напряжениях, не очень близких к безопасному, $v_1\gg v_2$, и поэтому во многих практических случаях при $\sigma_0^*<\sigma^*<\sigma^*_к$

$$v=v_ф e^{-(U_0-v_A\sigma^*)/kT} \qquad (6.7)$$

Уравнения (6.6) и (6.7) соответствуют $T=\mathrm{const}$; U_0 имеет смысл энергии активации при $\sigma\to0$. Если под $U_0=U_0^{(0)}$ понимать константу, полученную при $\sigma\to0$ и $T\to0$, то в формулах надо U_0 заменить на U_0-qT (см. гл. 2).

Экспоненциальная зависимость (6.7) была подтверждена экспериментально [2.6] прямыми измерениями. Здесь $v_ф=\lambda\nu_0e^{q/K}$ — максимальная флуктуационная скорость, не совпадающая с реально наблюдаемой критической (или максимальной) скоростью $v_к$ распространения трещины в твердом теле. Последняя определяется упругими свойствами твердого тела, которые для полимеров, как правило, определяются не межатомными, а межмолекулярными воздействиями.

Валишиным [1.3] для предельно ориентированного капрона теоретически были рассчитаны модули Юнга вдоль оси волокна $E_\parallel\approx2\cdot10^5$ МПа и поперек $E_\perp=2{,}6\cdot10^3$ МПа. Экспериментальные данные дают для растяжения $E=2{,}6\cdot10^3$ МПа.

Это свидетельствует о том, что упругость реального волокна вдоль оси в основном определяется межмолекулярными, а не химическими связями. Объясняется это разными причинами: конечной длиной макромолекул, тем, что степень вытяжки далека от предельной и т. д. Так как $E_{\parallel}$ определяется упругостью химических связей, то скорость поперечных упругих волн v_0, рассчитанная из модуля сдвига $G=E/[2(1+\mu)]$ (где μ — коэффициент Пуассона), должна быть близкой к $v_ф$. Для ориентированного капрона $G_{\parallel}=8\cdot10^4$ МПа ($\mu=0{,}25$) и, следовательно, $v_0=\sqrt{G_{\parallel}/\rho}$, т. е. при $\rho=1{,}14$ г/см³ $v_0=8300$ м/с. С другой стороны, имеем для $v_ф=\lambda\nu_0 e^{q/k}$ ($\lambda=4\cdot10^{-7}$ мм, $q=k$ и $\nu_0=3\cdot10^{13}$ с$^{-1}$) значение 32000 м/с. В действительности трещина никогда не достигает такой большой скорости из-за того, что ее скорость составляет примерно половину скорости распространения поперечных упругих волн, а последняя зависит от экспериментального модуля упругости ориентированного капрона ($E=2{,}6\cdot10^3$ МПа). Отсюда $G=930$ МПа и $v_0=820$ м/с. Предельная скорость роста трещины $v_к$ — величина того же порядка.

6.4. Уравнения долговечности

Для определенности рассмотрим расчет долговечности образца полимера в виде тонкой полоски шириной L с краевой или внутренней начальной поперечной трещиной длиной l_0. Растягивающее напряжение σ задано. Как показывает опыт, разрыв образца происходит в две стадии: на медленной стадии действует термофлуктуационный механизм, на быстрой — атермический механизм. Вклад в долговечность τ первой стадии обозначим $\tau_ф$, второй — $\tau_к$. Переход от одной стадии к другой происходит при некотором критическом размере трещины $l_к$. Скорость роста трещины, начиная от начальной длины l_0, возрастает по мере углубления трещины в образец. Это объясняется тем, что с течением времени живое сечение образца, не занятое трещиной, уменьшается, а следовательно, локальное напряжение σ^* возрастает. Поэтому, согласно формуле (6.6), возрастает и скорость роста трещины. При критическом локальном напряжении (6.2) трещина достигает своей критической длины $l_к$. Дальше начинается безактивационный (атермический) рост трещины с практически постоянной скоростью $v_к$. Соответственно этому

$$\tau_ф=\int_{l_0}^{l_к}\frac{dl}{v} \qquad (6.8)$$

$$\tau_к=(L-l_к)/v_к \qquad (6.9)$$

В дальнейшем мы будем использовать результаты, полученные в работах [2.9, 4.29, 6.14, 6.21—6.25].

Для расчета интеграла в (6.8) надо установить связь внутреннего параметра σ^* с внешним σ. Для этого применяются методы механики разрушения (см. гл. 4). Для примера рассмотрим образец с краевой начальной трещиной длиной l_0. Если трещина мала по сравнению с L, т. е. представляет собой микротрещину (случай I), то согласно результатам, приведенным в гл. 4 [формула (4.17) и табл. 4.1], имеем:

$$\sigma^*=\beta\sigma=\left(1+1{,}12\sqrt{l_0/2\lambda_*}\right)\sigma \qquad (6.10)$$

где λ_* — величина порядка линейных поперечных размеров полимерной цепи λ_0.

Если начальная трещина длинная ($l_0>0{,}1\ L$) (случай II), то, согласно данным раздела 4.8, получим:

$$\sigma^*=\beta\sigma=\frac{\beta_0\sigma}{1-l_0/L} \qquad (6.11)$$

В случае I коэффициент концентрации напряжений равен

$$\beta\approx1+0{,}79\sqrt{l_0/\lambda_*} \qquad (6.12)$$

где λ_* равно межмолекулярному расстоянию λ_0 для ориентированного полимера или утроенному расстоянию $3\lambda_0$ для неориентированного полимера в хрупком состоянии; в квазихрупком состоянии величина λ_* на один-два порядка больше, чем λ_0.

В случае II имеем:

$$\beta=\frac{\beta_0}{1-l_0/L} \qquad (6.13)$$

где $\beta_0=\text{const}$ для длинных трещин.

Уравнение долговечности для коротких трещин (микротрещин)

Случай I наиболее важен для практики, поэтому рассмотрим вначале долговечность для полимеров с микротрещинами. Формула (6.11) для l_0 порядка λ_* не имеет строгого математического обоснования. Механика разрушения приводит к формуле (для краевой трещины в образце-полоске):

$$\beta=1{,}12\sqrt{l_0/2\lambda_*} \qquad (6.14)$$

при условии, что $\lambda_*\ll l_0\ll L$. Зависимость β от l_0 приведена на рис. 6.5. Прямая *1* соответствует формуле (6.14), которая ниже точки B ($l_0=l_m$) неточна, причем $l_m\gg\lambda_*$ (можно считать, что $l_m\approx10\,\lambda_*$; при $\lambda_*=\lambda_0$ имеем $l_m\approx50$ Å$=5\cdot10^{-6}$ мм для ориентированных и при $\lambda_*=3\,\lambda_0$ значение $l_m=150$ Å$=1{,}5\cdot10^{-5}$ мм для неориентированных полимеров). Фактический ход зависимости β от l_0 дает кривая *2*, соответствующая приближенной формуле (6.12). На участке AB ход кривой описывается этой формулой.

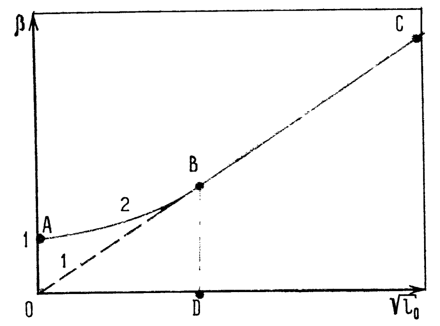


Рис. 6.5. Зависимость коэффициента концентрации напряжений от начальной длины микротрещины l_0:

1 — соответствующая формуле (6.14); *2* — фактическая (точка *D* отвечает минимальному размеру микротрещины, ниже которого формула (6.14) неточна).

В гл. 2 обсуждалась слабая температурная зависимость U_0 для твердых полимеров, описываемая формулой (2.10). Чтобы учесть эту зависимость, надо в последующем заменить U_0 на $U_0 - qT$, где под U_0 теперь следует понимать энергию активации при $\sigma \to 0$ и $T \to 0$. По теоретическим оценкам (см. гл. 2), минимально возможный температурный коэффициент энергии активации равен $q = 8{,}3 \cdot 10^{-3}$ кДж/(моль·К). Это значение используем в дальнейшем для численных оценок.

Порядок расчета интеграла в формуле (6.8) приведен в указанных выше работах [6.21—6.25]. В результате получим для образца-полоски шириной L:

$$\tau = \tau_ф + \tau_к = \varphi(\sigma, T, l_0) \exp \frac{U_0 - v_A \beta \sigma}{kT} + \frac{L - l_к}{v_к} \qquad (6.15)$$

где U_0 — энергия активации при $\sigma \to 0$ и $T \to 0$; $v_к$ — критическая скорость роста трещины.

Предэкспоненциальная функция во всем интервале $\sigma_0 - \sigma_к$ является слабой функцией σ, за исключением областей вблизи безопасного и критического напряжений, где $\sigma_0 = \sigma_0^*/\beta$ и $\sigma_к = \sigma_к^*/\beta$ (рис. 6.6). При $\lambda_* \ll l_0 \ll L$ точное значение $\varphi(\sigma, T, l_0)$ можно записать в виде:

$$\varphi(\sigma, T, l_0) = \frac{2 l_0 f_0 k T e^{-q/k}}{\lambda \nu_0 v_A \beta \sigma} \qquad (6.16)$$

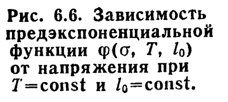
Величина f_0 описывается следующим выражением:

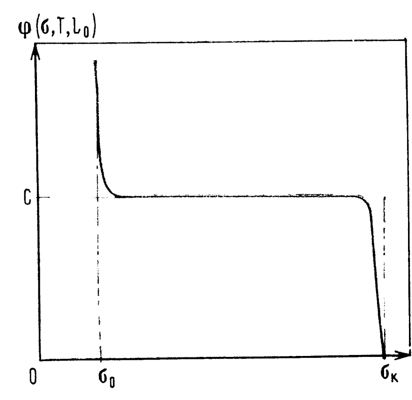
$$f_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp\left[-2n \frac{v_A \beta}{kT} (\sigma - \sigma_0)\right] \qquad (6.17)$$

Поэтому в уравнении долговечности (6.15) предэкспоненциальный множитель начинает играть существенную роль в окрестности безопасного напряжения, и кривая долговечности круто идет вверх, асимптотически приближаясь к оси $\sigma = \sigma_0$ (см. рис. 5.5). При всех напряжениях $\sigma > \sigma_0$, не слишком близких к безопасному, $f_0 \approx 1$. Это следует из соотношения

$$\lim_{\sigma \to \infty} f_0 = 1 + \lim_{x \to \infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp(-2nx) = 1$$

Рис. 6.6. Зависимость предэкспоненциальной функции $\varphi(\sigma, T, l_0)$ от напряжения при T=const и l_0=const.





Влияние σ на предэкспоненциальный множитель становится малым и практически $\varphi(\sigma, T, l_0) \approx A$, где A — некоторая постоянная. При $\lambda_* \ll l_0 \ll L$

$$A = \frac{2 l_0 k T e^{-q/k}}{\lambda \nu_0 v_A \beta \sigma} \qquad (6.18)$$

В интервале напряжений, включающем границы $[\sigma_0, \sigma_к]$, уравнение (6.15) при T=const в координатах $\lg \tau - \sigma$ дает полную изотерму долговечности.

Внутри интервала $\sigma_0 - \sigma_к$, где напряжения не слишком близки к безопасному и критическому, в этих же координатах уравнение (6.15) дает с достаточной для эксперимента точностью прямую долговечности в соответствии с интерполяционным уравнением типа уравнения Журкова. Отбрасывая второй член как малый по сравнению с $\tau_ф$ при $\sigma < \sigma_к$, получим уравнение типа (5.3):

$$\tau = A \exp \frac{U_0 - v_A \beta \sigma}{kT} \qquad (6.19)$$

Это уравнение по виду совпадает с уравнением Журкова (5.2), но A не является периодом колебания τ_0, а представляет собой сложную величину, зависящую от l_0, σ, T и молекулярных констант; коэффициент γ в уравнении (5.3) есть произведение v_A на β, где v_A рассчитывается с учетом структуры полимера, а β рассчитывается методами механики разрушения. Если дефектность стуктуры в процессе опытов не изменяется, то A зависит только от σ и T. Эта зависимость в исследуемом интервале изменений σ и T слаба по сравнению с зависимостью показателя экспоненты, поэтому функция $\lg \tau(\sigma)$ в обычно наблюдаемом интервале долговечности от 10^{-3} до 10^8 с является практически линейной.

Хотя формула (6.18) для предэкспоненты A строго выполняется только при условии $l_0 \gg \lambda_*$, в дальнейшем мы будем ею пользоваться более широко. Это будет относиться к случаю бездефектных (высокопрочных) полимеров с $l_0 \approx 0$ и $\beta = 1$.

Рассматривая условие $l_0 \longrightarrow 0$, следует помнить, что l_0 не может быть меньше, чем межмолекулярное расстояние λ_0 в полимерах. Поэтому λ_0 — нижний предел при уменьшении микротрещины, которому должно соответствовать условие $\beta \approx 1$. В формуле (6.12) это может быть учтено заменой l_0 на $l_0 - \lambda_0$:

$$\beta = 1 + 0{,}79 \sqrt{(l_0 - \lambda_0)/\lambda_*} \qquad (6.20)$$

Эта формула при $l_0 \gg \lambda_*$ переходит в формулу (6.12), но при малых l_0 учитывает, что при $l_0 \longrightarrow \lambda_0$ значение $\beta \longrightarrow 1$.

Для удобства преобразуем формулу (6.18) с учетом формулы (6.14), принятой во внимание при расчете долговечности:

$$A = \frac{3{,}2\lambda_* \beta k T e^{-q/k}}{\lambda \nu_0 v_A \sigma} = \tau_0 \frac{3{,}2\lambda_* \beta k T e^{-q/k}}{\lambda v_A \sigma} \qquad (6.21)$$

где $\tau_0 = 1/\nu_0$ — период валентных колебаний атомов углерода в полимерных цепях ($\nu_0 = 3 \cdot 10^{13}$ с$^{-1}$).

Проведем оценку A для ориентированного полимера при $l_0 \longrightarrow \lambda_0$ ($\lambda_* = \lambda = \lambda_0$, $\beta = 1$, $T = 300$ К, $e^{-q/k} = 0{,}37$, $v_A = 1{,}7 \cdot 10^{-20}$ мм^3 и среднее значение $\sigma = 500$ МПа). Получим $A_{\min} \approx \tau_0 = 3 \cdot 10^{-14}$ с. Практически мы пришли к уравнению долговечности Бикки для ориентированного полимера с равномерно нагруженными цепями ($\beta = 1$). Значение $A = A_{\min}$ есть нижний предел предэкспоненты.

Для неориентированного полимера ($\lambda_* = \lambda_0$, $\lambda = 3\lambda_0$, $l_0 = \lambda$, поэтому $\beta \approx 2$; $T = 300$ К, $v_A = 4{,}8 \cdot 10^{-21}$ мм^3, $\sigma = 100$ МПа) получим $A_{\min} \approx 2 \cdot 10^{-14}$ с.

Песчанская и Степанов [5.13] исследовали долговечность ПММА в опытах по растяжению образцов, имеющих вид стерженьков диаметром $D = 2$ мм, тогда как выражение для предэкспоненты (6.18) приведено применительно к образцам-полоскам. Для других форм образцов выражение (6.18) несколько изменяется. Для стержней применимо то же уравнение долговечности с поправками, полученными путем вычисления на ЭВМ [6.26].

Пользуясь формулами механики разрушения (см. табл. 4.1), рассчитаем для образцов-стерженьков Песчанской и Степанова характерные размеры поверхностных микротрещин для ПММА. Этот расчет до конца можно осуществить для хрупкого разрушения ниже $T_{хр} = -29\,°$С. Согласно данным, приведенным в табл. 4.1, для краевой микротрещины глубиной l_0 в стержне коэффициент концентрации напряжения β равен

$$\beta = 1 + 0{,}71 \sqrt{l_0/\lambda_*} \qquad (6.22)$$

где λ_* — расстояние между соседними нагруженными цепями полимерного стекла, равное $\lambda_* = 3\lambda_0 = 1{,}26 \cdot 10^{-6}$ мм; λ — отрезок, на который продвигается участок фронта трещины при каждой флуктуации; λ_0 — межмолекулярное расстояние, равное $4{,}2 \cdot 10^{-7}$ мм.

Вначале найдем значение β. Приняв по [5.13], что $\gamma = 9{,}1 \cdot 10^{-18}$ мм^3, а $v_A = 14{,}4 \cdot 10^{-20}$ мм^3 для $n = 3$, получим

$\beta = \gamma / v_A = 63$. Длину трещины l_0 найдем из формулы (6.22):

$$l_0 = 2\lambda_* (\beta - 1)^2 \qquad (6.23)$$

Для ПММА $l_0 = 9{,}5 \cdot 10^{-3}$ мм, или около 10 мкм. Так как это значение $l_0 \ll D = 2$ мм, то эта трещина считается короткой и для нее применимы формулы механики разрушения (см. табл. 4.1).

Далее произведем расчеты предэкспоненты для образца-полоски ПММА с краевой трещиной длиной $l_0 = 9{,}5 \cdot 10^{-3}$ мм. Во всех дальнейших расчетах для полимеров применяются одни и те же значения $q = 8{,}4$ Дж/(моль·К), $e^{-q/k} = 0{,}37$ и $\nu_0 = 3 \cdot 10^{13}$ с$^{-1}$. Вначале рассмотрим хрупкий разрыв образца-полоски ПММА. По значению l_0 найдем β по формуле (6.12). При $\lambda_* = 1{,}26 \cdot 10^{-6}$ мм получим $\beta = 70$. Исследованный в работе [5.13] интервал хрупкого разрушения составлял 80—240 К, для расчета берем среднюю температуру $T = 160$ К и характерное значение $\sigma = 100$ МПа. Используя указанные выше численные значения постоянных, по формуле (6.18) получим $A = 5{,}6 \cdot 10^{-13}$ с. Наша оценка по опытным данным [5.13] соответствует значению A между 10^{-11} и 10^{-13} с. По данным [5.4], предэкспонента для различных твердых тел находится в пределах 10^{-12} с — 10^{-14} с.

Теперь можно перейти к квазихрупкому разрушению ПММА, считая по-прежнему, что характерной длиной поверхностной трещины у ПММА является $l_0 = 9{,}5 \cdot 10^{-3}$ мм. Выше $T_{хр}$ наблюдаются квазинезависимые разрывы отдельных цепей ($n = 1$), поэтому $v_A = 4{,}8 \cdot 10^{-20}$ мм^3 (см. табл. 2.4). В области квазихрупкости (244—325 К) $\gamma = 1{,}08 \cdot 10^{-18}$ мм^3, что приводит к значению $\beta = \gamma / v_A = 22{,}5$. Как и следовало ожидать, в результате появления пластичности в вершине микротрещины значение β уменьшилось в три раза по сравнению с хрупким состоянием ПММА. По-прежнему $\lambda = 1{,}26 \cdot 10^{-6}$ мм и $\sigma \approx 100$ МПа. Подстановка указанных значений в формулу (6.18) при средней температуре $T = 285$ К дает $A = 7 \cdot 10^{-12}$ с, тогда как из данных [5.13] следует $A = 2{,}5 \cdot 10^{-12}$ с.

Зная l_0 и β, определим из формулы (6.12) значение λ_* выше $T_{хр}$. Оказывается, $\lambda_* = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ мм. Это означает, что микропластические области в ПММА включают примерно 30 полимерных цепей. Заметим, что из этих 30 цепей в среднем ориентирована вдоль растяжения только третья часть, а остальные цепи могут претерпевать высокоэластическую деформацию и тем самым способствовать релаксации напряжения. В предельно ориентированных полимерах таких цепей нет, и необратимая деформация связана главным образом с относительным скольжением микрофибрилл.

Зная λ_*, можно вычислить β при различных l_0 и затем определить зависимость предэкспоненты A от l_0 и β. Результаты расчетов приведены в табл. 6.1 для образцов-полосок ПММА шириной $L = 10$ мм.

Отсюда следует важный вывод, что предэкспонента зависит не только от строения полимера, но и от степени его дефектности. Среди других параметров наиболее существенное влияние на A оказывают размеры опасных микротрещин. Другие параметры, например σ и T, влияют на A значительно слабее, так как изменение σ от σ_0 до $\sigma_к$ происходит всего в несколько раз, изменение температуры в области измерений еще меньше. Влияние этих параметров на $\lg A$ можно оценить как $\pm 0{,}5$, тогда как длины трещин изменяют A на 2—3 порядка (рис. 6.7). Коэффициент концентрации напряжений влияет косвенно на величину A через изменение l_0. Так как $\beta \sim \sqrt{l_0}$, то в целом зависимость A от l_0 корневая. Поэтому можно считать, что для данного состояния полимера величина A пропорциональна коэффициенту β и зависит только от β, σ и T ($A = \mathrm{const} \cdot \beta T/\sigma$). При переходе полимера из одного состояния в другое (из неориентированного в ориентированное, из хрупкого в квазихрупкое) константы λ, λ_* и v_A изменяются, но A_{min} при $l_0 \to \lambda_0$ остается неизменным.

Рассмотрим теперь долговечность капронового волокна, в котором имеются короткие трещины. В монографии [5.4] приводятся данные для полиамида, ориентированного при шестикратной вытяжке. Практически все полимерные цепи ориентированы вдоль оси волокна, поэтому $v_A = 1{,}7 \cdot 10^{-20}$ мм³ (см. табл. 2.4). Эксперимент дает $\gamma = 20{,}6 \cdot 10^{-20}$ мм³. Отсюда коэффициент перенапряжения $\varkappa = \gamma / v_A = 12$. Как было сказано в гл. 3, $\varkappa = \varkappa_0 \beta$, где $\varkappa_0 = 3$ для капроновых волокон (коэффициент перегрузки цепей в аморфных областях микрофибрилл в отсутствие микротрещин в материале). Имеющиеся в волокне микротрещины разрушения дают $\beta = 4$. Поэтому для ориентирован-

ТАБЛИЦА 6.1. **Значения A и β в образцах-полосках ПММА с краевыми трещинами длиной l_0 при квазихрупком и хрупком разрушении (L=10 мм)**

Тип трещин	l_0, мм	β	$A \cdot 10^{12}$, с	Вид разрушения*
Субмикротрещины	10^{-5}	1,61	0,1	Квазихрупкое
($l_0 = 10^{-5}$—10^{-4} мм)	10^{-4}	3,19	0,5	
Микротрещины	10^{-3}	7,9	1,3	Квазихрупкое
($l_0 = 10^{-4}$—10^{-2} мм)	$9{,}5 \cdot 10^{-3}$	22,5	7,0	
			2,5**	
		70	0,56	Хрупкое
			0,1—10**	
Короткие макротрещины	10^{-2}	23	7,1	Квазихрупкое
($l_0 = 10^{-2} \div 1$ мм)	10^{-1}	62	26	
	1	220	74	
Длинные трещины	5	290	70	Квазихрупкое
($l_0 = 1 \div 10$ мм)			4	Хрупкое

* Квазихрупкое разрушение — выше $T_{хр} = -29$ °С, хрупкое разрушение — ниже $T_{хр}$.
** Экспериментальные данные.

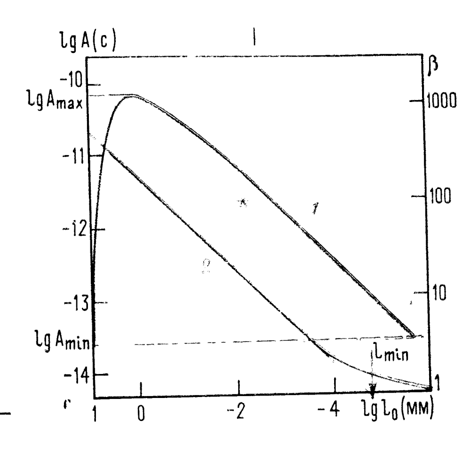


Рис. 6.7. Зависимость предэкспоненты A [см. формулу (6.18)] (кривая 1) и коэффициента концентрации напряжений (кривая 2) от длины краевой трещины l_0 для ПММА; экспериментальное значение A (точка *)

ных полимеров уравнение (6.19) можно записать несколько иначе:

$$\tau = A \exp \frac{U_0 - v_A \varkappa_0 \beta \sigma}{kT} \quad (6.24)$$

где для капронового волокна $U_0 = 188$ кДж/моль (см. табл. 2.1) и в формуле для A вместо β должна быть $\varkappa$.

Если считать $A = \tau_0$ и $\beta = 1$, то получим уравнение (5.2), где $\gamma = v_A \varkappa_0$. Энергия активации $U_0 = 188$ кДж/моль однозначно свидетельствует о том, что при каждой флуктуации рвется одна цепь ($n = 1$).

Дискуссионным остается вопрос о роли поверхностных микротрещин в прочности полимерных волокон. Являются ли с большой степенью вероятности ответственными за прочность внутренние микротрещины? Фролов [6.27], исследуя методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей капроновую ориентированную пленку, нашел, что размеры начальных субмикротрещин в объеме полимера и в слое, прилегающем к поверхности пленки, одинаковы, но их концентрация выше вблизи поверхности. Отсюда делается вывод о значительной роли поверхности в разрушении полимеров [6.28, 6.29]. К прямо противоположным выводам пришли Берштейн с сотр. [6.30]. Они исследовали молекулярную и микроскопическую дефектность поверхности ориентированных пленок полиамида (капрона) специальными методами ИК-спектрометрии. Показано, что дефектность поверхностного слоя высокоориентированных полимеров не опасна для их прочности даже в условиях хрупкого разрушения при низких температурах (120 К). Поэтому делается вывод, что прочность этих полимеров определяется объемными, а не поверхностными свойствами. Результаты этой работы представляются более достоверными, так как в ней структурные данные сопоставлялись с прочностными.

В соответствии с этим оценим размеры внутренних микротрещин в капроновом волокне, ответственных за разрушение.

Известно, что форма микротрещин в полимерных волокнах круговая, дискообразная. Под длиной такой микротрещины будем понимать, в соответствии с формулами гл. 2, диаметр диска. Коэффициент концентрации β на краях дискообразной микротрещины определяется формулой (см. табл. 4.1):

$$\beta = 1 + 0{,}32\sqrt{l_0/\lambda_*} \qquad (6.25)$$

В предельно ориентированном кристаллическом полимере, к которому приближается капроновое высокоориентированное волокно, по-видимому, пластическая зона вблизи дискообразной трещины не образуется, так как цепи находятся в предельно выпрямленной конформации. Следовательно, под λ_* следует понимать размеры наименьших структурных элементов, т. е. поперечные размеры полимерных цепей. Поэтому $\lambda_* = \lambda_0$ и $\lambda_0 = 4{,}2\cdot10^{-7}$ мм. Из (6.25) получим формулу для расчета l_0:

$$l_0 = 10\lambda_* (\beta - 1)^2$$

Для $\beta = 4$ получим $l_0 = 4\cdot10^{-5}$ мм (400 Å). Подставив это значение l_0 и $\varkappa = 12$ вместо β в формулу (6.18) при $T = 300$ К, $\sigma = 500$ МПа, $v_A = 1{,}7\cdot10^{-20}$ мм³ и $\lambda = 4{,}2\cdot10^{-7}$ мм, получим $A = 0{,}1\cdot10^{-12}$ с. В монографии [5.4] на основании экспериментальных данных приводится значение $A = 10^{-12}$ с. Минимальные размеры субмикротрещин в ориентированном капроне составляли примерно 10^{-5} мм (линейные поперечные размеры микрофибрилл). Длина $l_0 = 4\cdot10^{-5}$ мм соответствует субмикротрещинам (см. табл. 6.1).

Уравнение долговечности для длинных трещин (макротрещин)

Как следует из экспериментальных данных по механике разрушения модельного материала [4.62, 4.63], только в случае коротких трещин применима формула (6.12) для коэффициента концентрации напряжений β. Область коротких трещин относится к значениям l_0 от 0 примерно до 10% от ширины L образца-полоски (см. рис. 4.17). В случае длинных трещин для расчета применимо приближенное выражение (6.13). В области l_0 от 10—15% до 75—80% от L в (6.13) β_0 можно считать константой. Причина неприменимости формул (6.12) к длинным трещинам заключается в том, что для них уже нельзя пренебрегать различием между напряжениями σ и σ', где σ — номинальное, а σ' — фактическое среднее напряжение, рассчитанное на оставшееся неразрушенным сечение образца. Перенапряжение σ^* в действительности зависит от напряжения σ' в оставшемся еще неразрушенным сечении образца, равном $(L - l_0)\delta$, где δ — толщина образца-полоски, причем $\delta \ll L$. Выражение (6.13) приближенно справедливо (см. рис. 4.17) в предположении, что неупругих деформаций в образце нет (хрупкое раз-

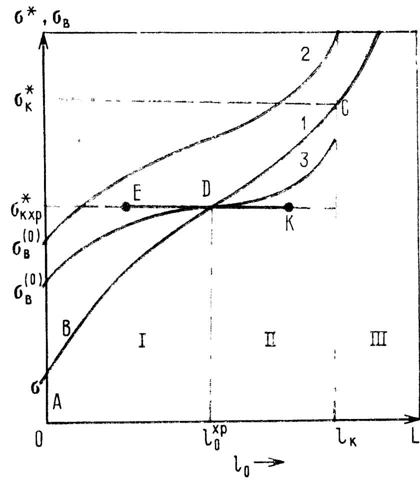


Рис. 6.8. Зависимость локального напряжения σ^* (кривая 1) и предела вынужденной высокоэластичности $\sigma_в$ в вершине краевой трещины при низкой (кривая 2) и более высокой, но ниже $T_с$, (кривая 3) температурах от длины начальной краевой трещины l_0 в образце-полоске при заданном растягивающем номинальном напряжении $\sigma = \text{const}$; *I*, *II*, *III* — области хрупкого ($l_0 < l_0^{хр}$), квазихрупкого и атермического разрушения.

рушение). В квазиупругом состоянии β зависит от «пластических» локальных деформаций в вершине трещины. Скорость локальных вынужденных высокоэластических деформаций $\dot\varepsilon$ тем больше, чем больше скорость роста трещины v. Предел вынужденной высокоэластичности $\sigma_в = a + b\lg\dot\varepsilon$, и, учитывая, что $\dot\varepsilon = cv$, а v зависит от σ^* по уравнению (6.7), при $\sigma_0^* < \sigma^* < \sigma_к^*$ получим:

$$\sigma_в = \sigma_в^{(0)} + B(\sigma^* - \sigma) \qquad (6.26)$$

где $B = bv_A/(2{,}3\,kT)$, а $\sigma_в^{(0)}$ есть $\sigma_в$ при $l_0 = 0$, когда $\sigma^* = \sigma$.

С ростом температуры $\sigma_в^{(0)}$ и B уменьшаются. На рис. 6.8 приводится сравнение зависимости σ^* от l_0, рассчитанной для упругого твердого тела (кривая *1*), с зависимостью $\sigma_в$ в вершине трещины от l_0 при высокой (кривая *3*) и низкой (кривая *2*) температурах. Кривая *1* на участке AB соответствует коротким трещинам и рассчитывается по формуле (4.18), а на участке BC — длинным трещинам и рассчитывается по формуле (4.23). Как видно из рисунка, при низких температурах (кривая *2*) во всем диапазоне изменения l_0 от 0 до $l_к$ предел $\sigma_в$ выше локального напряжения σ^*. Это значит, что неупругая деформация отсутствует и при всех l_0 наблюдается хрупкое разрушение. При относительно высоких температурах $\sigma_в^{(0)}$ снижается, и уменьшается наклон кривой $\sigma_в$, так как с ростом температуры коэффициент B уменьшается. Точка пересечения D кривых *1* и *3* разделяет области коротких и длинных трещин. В области *I* (малые l_0) по-прежнему $\sigma_в$ выше σ^*, и происходит хрупкое разрушение. В области *II* (большие l_0) $\sigma_в$ ниже σ^*, и происходит локальная неупругая деформация (квазихрупкое разрушение). Область *III* («закритические» трещины с $l_0 \geqslant l_к$) соответствует атермическому механизму разрушения, где $v = v_к$.

Из сказанного следует, что если образцы с длинными трещинами испытывают только квазихрупкое разрушение, то образцы того же полимера с короткими трещинами испытывают по-прежнему хрупкое разрушение. Переход от одного механизма разрушения к другому происходит при некоторой длине трещины $l_0 = l_0^{\text{хр}}$. С понижением температуры $l_0^{\text{хр}}$ увеличивается, достигая при некоторой температуре критического значения $l_к$. Из этого следует важный вывод, что температура хрупкости $T_{\text{хр}}$ для разных трещин различна. С увеличением $l_0^{\text{хр}}$ температура $T_{\text{хр}}$ снижается до определенного предела (при $l_0^{\text{хр}} = l_к$), с уменьшением $l_0^{\text{хр}}$ температура $T_{\text{хр}}$ повышается, пока не достигнет при $l_0^{\text{хр}} = 0$ наибольшего значения, близкого к $T_с$. Таким образом, область длинных трещин в интервале температур, где образцы с короткими трещинами рвутся хрупко, характеризуется квазихрупким разрывом. В этой области повышенных температур $\sigma_в$ слабо зависит от l_0, так как коэффициент B в уравнении (6.26) при $T \longrightarrow \infty$ стремится к нулю. Это значит, что предел текучести в некоторой области средних значений l_0 практически постоянен, а следовательно, постоянен и коэффициент концентрации напряжений

$$\beta^{(0)} = \sigma^*/\sigma = \text{const} \tag{6.27}$$

как и в случае трещин «серебра», а для квазихрупкого состояния $\sigma^* = \sigma^*_{\text{кхр}} = \beta^{(0)}\sigma$. На рис. 6.8 кривая $ABDC$ описывает изменение σ^* в хрупком состоянии, а участок EK характеризуется в некотором интервале l_0 практически постоянным значением σ^* (при $\sigma = \text{const}$).

В монографии [5.7] уравнение долговечности получено с учетом (6.11) и (6.13) для коротких трещин, что, как следует из проведенного выше анализа, неоправданно. Для длинных трещин с $l_0/L > 0{,}1$ получим при интегрировании от l_0 до $l_к$ выражения (6.8) с учетом (6.7) и (6.11) при $\sigma > \sigma_0$:

$$\tau = \frac{LkTe^{-q/k}}{\lambda\nu_0 v_A \beta_0 \sigma \alpha_0^2} \exp\frac{U_0 - v_A\beta_0\alpha_0\sigma}{kT} \times$$
$$\times \left[1 - \left(\frac{L - l_к}{L - l_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{v_A\beta_0\alpha_0\sigma}{kT}\, \frac{l_к - l_0}{L - l_к}\right)\right] + \frac{L - l_к}{v_к} \tag{6.28}$$

где все обозначения прежние, за исключением

$$\alpha_0 = 1/(1 - l_0/L) \tag{6.29}$$

а $\sigma_к$ определяется формулой $\sigma_к = U_0/(v_A\beta_0\alpha_0)$. Уравнение (6.28) применимо в интервале $l_0 - l_к$; если $l_0 = l_к$, то $\sigma = \sigma_к$ и $\tau_ф = 0$, и долговечность образца $\tau_к = (L - l_к)/v_к$. Для полимеров U_0/kT — число, равное 50—100. Если σ не близко к $\sigma_к$, то и значение выражения $(v_A\beta_0\alpha_0\sigma/kT)\left(\frac{l_к - l_0}{L - l_к}\right)$ тоже велико. Поэтому для экспериментально наблюдаемой нижней границы $\tau \approx 10^{-3}$ с

($\gg 10^{-12}$ с) можно пренебречь вторым членом в квадратных скобках и атермическим вкладом $\tau_к$ и записать для интервала $\sigma_0 - \sigma_к$ следующее уравнение долговечности:

$$\tau = A \exp\frac{U_0 - v_A\beta_0\alpha_0\sigma}{kT} \tag{6.30}$$

Оно аналогично уравнению (6.19) для коротких трещин с тем отличием, что в экспоненте фигурирует параметр α_0 и предэкспонента имеет несколько другой вид:

$$A = \frac{LkTe^{-q/k}}{\lambda\nu_0 v_A\beta_0\alpha_0^2\sigma} \tag{6.31}$$

Рассчитаем A для полимерного стекла ПММА в виде образца-полоски шириной $L = 10$ мм с трещиной $l_0 = 5$ мм. Для хрупкого разрушения ($T = 160$ K, $kT = 2{,}21 \cdot 10^{-21}$ Дж) $\sigma \approx \approx 100$ МПа, $\lambda = 1{,}26 \cdot 10^{-6}$ мм, $\nu_0 = 3 \cdot 10^{13}$ с$^{-1}$, $v_A = 14{,}4 \cdot 10^{-20}$ мм^3 (для $n = 3$), $\alpha_0 = 2$ и $e^{-q/k} = 0{,}37$. Необходимо для $l_0 = 5$ мм определить β_0. Найдем этот коэффициент при $\lambda_* = 1{,}26 \cdot 10^{-6}$ мм по формуле (4.25) с учетом (4.16) при $\lambda_* = \lambda$ и $l_0/L = 0{,}5$. Получим $\beta_0 = 940$ и подставим все численные значения в формулу (6.31). Найдем $A = 4 \cdot 10^{-12}$ с. Для квазихрупкого разрушения $v_A = 4{,}8 \cdot 10^{-20}$ мм^2 ($T = 285$ K, $kT = 3{,}93 \cdot 10^{-21}$ Дж) и $\lambda_* = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ мм. Остальные константы те же. Отсюда по формулам (4.25) и (4.16) получим $\beta_0 = 290$ и $A = 7 \cdot 10^{-11}$ с. При $l_0 \longrightarrow L$ величины $\alpha_0 \longrightarrow \infty$ и $A \longrightarrow 0$. Это значит, что для наибольшей возможной трещины постоянная A достигает наименьшего значения как и прочность $\sigma = 0$. Это значит, что кривая $\lg A$ (см. рис. 6.7) проходит через максимум ($A_{\max} \approx 8 \cdot 10^{-11}$ с) при $l_0 = 2$ мм.

Критическое напряжение $\sigma_к = U_0/(v_A\beta_0\alpha_0)$ для хрупкого состояния ПММА равно 4,6 МПа, а для квазихрупкого — 8 МПа. Такова примерно кратковременная прочность ПММА, ослабленного трещиной, длина которой составляет половину ширины образца.

Для разрушения при высоких температурах (трещины «серебра»), согласно данным, приведенным на рис. 6.8, в интервале длинных трещин $\sigma^* = \beta^{(0)}\sigma$, поэтому при $\sigma = \text{const}$ скорость роста трещины по мере ее роста не изменяется. После интегрирования выражения (6.8) от l_0 до $l_к$ получим:

$$\tau = \frac{l_к - l_0}{\lambda\nu_0} e^{-q/k} \exp\frac{U_0 - v_A\beta^{(0)}\sigma}{kT} + \frac{L - l_к}{v_к} \tag{6.32}$$

Так как $l_к - l_0 \approx 5$ мм ($L = 10$ мм), то $A = 5 \cdot 10^{-8}$ (при $\beta^{(0)} = 290$), а $\sigma_к = 16$ МПа. При $l_к - l_0 \approx L$ получим $A = 1 \cdot 10^{-7}$ с, что совпадает с $A = \tau_0 N_0 \exp(-q/k)$ в формуле (2.2а) с учетом (2.10). Значение $A = 1 \cdot 10^{-7}$ с характерно для процесса прорастания трещин «серебра» через весь образец.

Двухуровневая модель разрыва химических связей в вершине трещины (см. рис. 6.3) предсказывает существование безопасного локального напряжения σ_0^*, которое рассчитывается по формуле (6.1). При этом $\sigma_0^*=\beta\sigma_0$, где σ_0 — безопасное напряжение, рассчитанное из безопасной нагрузки. Так как на практике используются полимерные материалы с короткими трещинами, а материалы с длинными трещинами должны отбраковываться, то ниже мы рассмотрим безопасное напряжение только для коротких трещин, в основном для субмикротрещин и микротрещин ($l_0=0{,}01\div10$ мкм). Для полимерных волокон характерно наличие субмикротрещин (0,01—0,1 мкм), а для пластмасс — микротрещин (1—10 мкм).

При дальнейшем анализе будем исходить из уравнений долговечности внутри интервала σ_0—$\sigma_к$ вида (6.19) для неориентированных полимеров (пластмасс) и вида (6.24) для ориентированных кристаллических полимеров (волокон), а также из уравнения полной изотермы долговечности (6.15) с учетом (6.16), где для полимерных волокон β следует заменить на $\varkappa$. Вначале будут рассмотрены границы полной изотермы долговечности — безопасное и критическое напряжения, а затем сделан расчет полной изотермы долговечности.

Согласно двухуровневой модели разрушения, безопасное напряжение, приложенное к образцу, равно:

для неориентированного полимера

$$\sigma_0=\frac{U_0-U_0'}{2\beta v_A} \qquad (6.33)$$

для ориентированного кристаллического полимера

$$\sigma_0=\frac{U_0-U_0'}{2\varkappa_0\beta v_A} \qquad (6.34)$$

При $\sigma=\sigma_0$ скорость роста микротрещины бесконечно мала, вследствие чего все виды потерь, зависящие от скорости деформации, равны нулю. Поэтому расчет σ_0 справедлив и для хрупкого, и для квазихрупкого состояния с тем отличием, что коэффициенты концентрации напряжений при одном и том же значении l_0 будут различны. Коэффициенты β рассчитываются по формулам механики разрушения, приведенным в гл. 4. Там же показано, что при $\sigma=0$ энергия, идущая на разрыв химической связи, состоит из двух частей; $U_0=(U_0—U_0')+U_0'$, где $(U_0—U_0')$ — энергия, идущая на образование свободных поверхностей (свободная поверхностная энергия), а U_0' — механические потери третьего вида (Q_3 — поверхностные потери), не зависящие от скорости роста микротрещины и не исчезающие при $\sigma=\sigma_0$ и $v=0$. При $\sigma=\sigma_0$ упругая энергия целиком переходит в свободную поверхностную энергию, которая пропорциональна $U_0—U_0'$, а оставшаяся часть потенциального барьера преодолевается благодаря кинетической энергии, поставляемой тепловыми флуктуациями. Поскольку при разрыве полимерной цепи образуется две новых микроплощадки площадью $\lambda\lambda_\pi$, то

$$U_0-U_0'=2\lambda\lambda_\pi\alpha \qquad (6.35)$$

где α — удельная свободная энергия полимера.

Если происходит групповой разрыв n цепей, то образуются микроплощадки площадью $n\lambda\lambda_\pi$; при этом упругая энергия равна $n(U_0—U_0')$. В результате можно сделать вывод, что соотношение (6.35) годится как для квазихрупкого, так и для хрупкого разрыва и свободная поверхностная энергия α одинакова в обоих состояниях.

Различие получается при сравнении неориентированного и ориентированного состояний: в первом случае $\lambda=3\lambda_0$ и $\lambda_\pi=\lambda_0$ (λ_0 — межмолекулярное расстояние в полимере, практически не зависящее от ориентации, как и плотность полимера); во втором $\lambda=\lambda_0$ и $\lambda_\pi=\lambda_0$.

Следовательно, для неориентированного полимера $\alpha=(U_0'—U')/(3\lambda_0^2)$, а для ориентированного $\alpha=(U_0—U_0')/\lambda_0^2$. Известно, что U_0 от ориентации не зависит. Если U_0' также не зависит от ориентации, то α в ориентированном полимере в три раза больше, чем в неориентированном. Но U_0' связана с минимумом потенциальной энергии атома на поверхности, поэтому α и U_0' взаимосвязаны. При увеличении α значение U_0' возрастает, что приводит к меньшему, чем в три раза увеличению α для ориентированного полимера.

Если свободная поверхностная энергия полимера известна, то можно рассчитать безопасное напряжение. Для этого в соотношение (6.33) подставим (6.35), учитывая, что $v_A=\lambda\lambda_\pi\lambda_m$ (для полимерного стекла):

$$\sigma_0=\alpha/(\beta\lambda_m) \qquad (6.36)$$

где λ_m — удлинение химической связи при разрыве.

Для полимеров $\lambda_m=0{,}9\cdot10^{-7}$ мм ($\pm10\%$). Для волокон

$$\sigma_0=\alpha/(\varkappa\lambda_m) \qquad (6.37)$$

Безопасное напряжение зависит, следовательно, от поверхностных свойств полимера, типа химической связи (λ_m) и дефектности материала (β). Чем длиннее микротрещины, тем ниже σ_0. Таким образом, σ_0 оказалось связанным с поверхностной энергией и тем самым с эффектом Ребиндера.

В статье [4.80] приведены значения α для различных полимеров. Наименьшее значение $\alpha=2{,}1\cdot10^{-6}$ у полиэтилена, наибольшее значение $\alpha=4{,}6\cdot10^{-6}$ Дж/см² — у капрона. Для ПММА $\alpha=3{,}9\cdot10^{-6}$ Дж/см². Для ПММА (см. табл. 6.1) с $l_0=9{,}5\cdot10^{-3}$ мм: $\beta=22{,}5$ и $\sigma_0=20$ МПа (квазихрупкое разрушение); $\beta=70$ и $\sigma_0=6$ МПа (хрупкое разрушение) при значениях $\sigma_к=207$ МПа и $\sigma_к=125$ МПа соответственно. Для капронового во-

локна с $l_0=4\cdot10^{-5}$ мм и $\varkappa=12$ напряжение $\sigma_0=43$ МПа при $\sigma_к=1600$ МПа.

Для образца-полоски с краевой микротрещиной

$$\sigma_0 = \frac{\alpha}{\lambda_m} \frac{1}{1+0,79\sqrt{l_0/\lambda_*}} \qquad (6.38)$$

Для капронового волокна круглого сечения с внутренней дискообразной трещиной (при $\varkappa_0=3$)

$$\sigma_0 = \frac{\alpha}{3\lambda_m} \frac{1}{1+0,32\sqrt{l_0/\lambda_*}} \qquad (6.39)$$

Таким образом, двухуровневая модель разрушения и термофлуктуационная теория привели к важному понятию о нижней границе применимости уравнения Журкова. Этот вопрос обсуждается также в работах Разумовской [6.31] и Тулинова [6.32]. Существование безопасного напряжения может быть обусловлено различными причинами. Так, в гл. 4 было показано, что безопасное напряжение появляется в результате протекания определенных процессов вязкоупругости. Следовательно, понятие безопасного напряжения различно для механизмов хрупкого и нехрупкого разрушения. Принципиально различны понятия безопасного напряжения для атермического, термофлуктуационного и вязкоупругого механизмов разрушения. Существенное влияние на σ_0 оказывает реальная структура (микронеоднородность) и дефектность твердого тела (микротрещины). Внешние факторы, например, поверхностно-активные среды, также влияют на σ_0. Отличительной особенностью безопасного напряжения (6.36), определенного из термофлуктуационной теории, является его практическая независимость от температуры при сохранении состояния полимера, когда β не меняется (λ_m — молекулярная константа для данного типа химической связи, а свободная поверхностная энергия слабо зависит от температуры).

Возникает вопрос, доказано ли на опыте существование безопасного напряжения. Ответ дают некоторые структурные методы. Так, по данным Позднякова и Регеля [6.33], масс-спектрометрические исследования выделения летучих продуктов полимерами под напряжением показали, что у полистирола с надрезом при достаточно низких температурах и значениях σ ниже 20 МПа летучие продукты практически не выделяются, что свидетельствует о существовании напряжений, не вызывающих разрыва полимерных цепей (рис. 6.9).

На рис. 6.10 по данным Куксенко для капрона [5.54] построена кривая накопления субмикротрещин при возрастании растягивающего напряжения с постоянной скоростью. До некоторого напряжения субмикротрещины практически не образуются. Затем число их резко возрастает. Далее темп накопления субмикротрещин снижается, так как в кристаллическом ориентированном полимере исчерпываются микроучастки, где при нагружении образуются субмикротрещины.

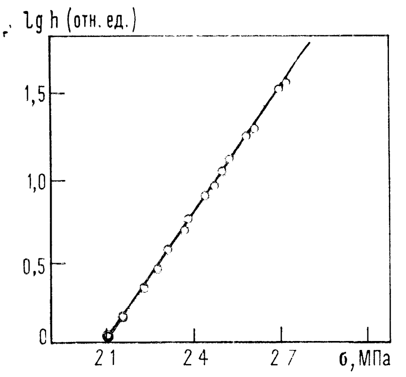


Рис. 6.9. Зависимость логарифма скорости выхода летучих продуктов от растягивающего напряжения для образцов полистирола с надрезом.

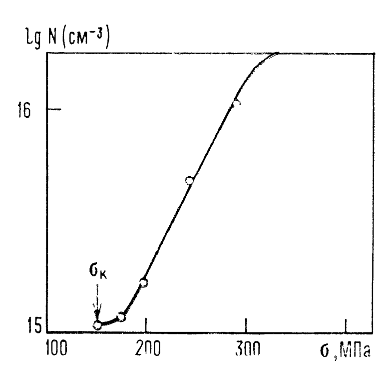


Рис. 6.10. Кривая накопления субмикротрещин в капроне при увеличении растягивающего напряжения, полученная методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

Было замечено, что в полимерах при малых напряжениях изменение долговечности начинает отклоняться от линейного, следующего из термофлуктуационной теории (см. рис. 5.5). Но причиной этого у полимеров может быть ползучесть, в процессе которой происходит ориентация макромолекул вдоль направления растяжения и некоторое упрочнение материала. Более однозначные результаты можно получить на «абсолютно» хрупких материалах, таких как силикатные стекла, которые при 20 °С являются почти идеально хрупкими материалами [6.34]. В соответствии с этим автором [6.35] проведены исследования длительной прочности (до 5 лет) листового стекла с применением статистических методов обработки результатов. Долговечность стекла исследовалась при симметричном изгибе (определялась долговечность естественной поверхности стекла) и при поперечном изгибе (определялась долговечность обработанных шлифованных образцов стекла).

При каждом уровне напряжения испытывали серию из 30—50 образцов, при этом наблюдали разброс данных по отдельным образцам, который характеризовался кривыми распределения по временам, прошедшим до разрушения (рис. 6.11 и 6.12). Кривые *1—4*, полученные для относительно больших нагрузок, характеризуются нормальными кривыми распределения, причем все образцы за время наблюдения разрушились. При малых нагрузках (кривые *5* и *6*) только часть образцов разрушилась (кривая *5*) или ни один из них не разрушился в течение 5 лет наблюдения (кривая *6*). При напряжении 3,4 МПа (кривая *5* на рис. 6.11) за первый год разрушилось примерно 20% образцов, остальные образцы за время от года до пяти лет не разрушились (точки расположены на прямой, параллельной оси абсцисс). При напряжении 22 МПа (кривая *6*) в течение всего

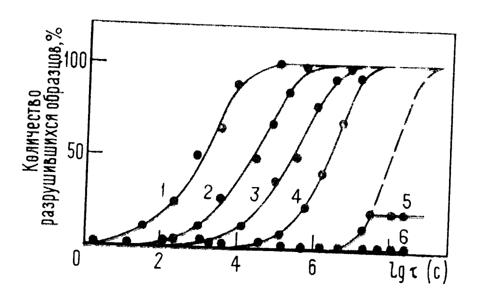


Рис. 6.11. Зависимость доли разрушившихся образцов-пластинок листового стекла от времени действия нагрузки при симметричном изгибе при 20 °С. Растягивающие напряжения (на поверхности стекла):

1 — 78 МПа; *2* — 67; *3* — 56; *4* — 44; *5* — 34; *6* — 22 МПа.

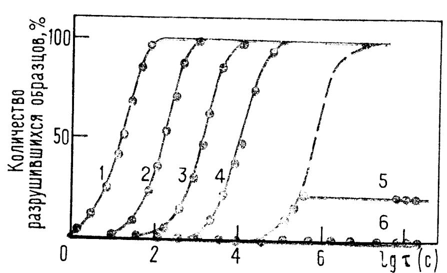


Рис. 6.12. Зависимость доли разрушившихся образцов-полосок листового стекла со шлифованными торцами от времени действия нагрузки при поперечном изгибе при 20 °С. Растягивающие напряжения (на поверхности стекла):

1 — 38 МПа; *2* — 32; *3* — 27; *4* — 22; *5* — 16; *6* — 10 МПа.

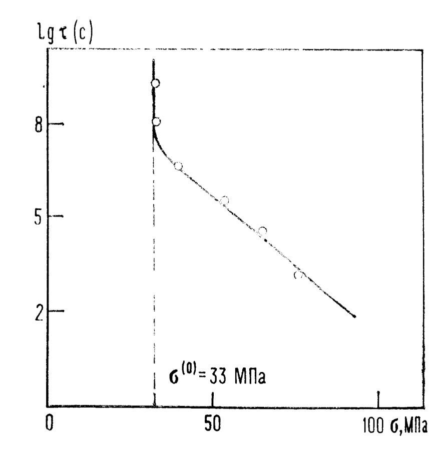
времени наблюдения ни один образец не разрушился (все точки располагаются на оси абсцисс). Эти результаты позволяют сделать вывод о существовании безопасного напряжения.

В каждой серии образцов имеются образцы с долговечностью, большей или меньшей, чем среднее значение. Это связано с тем, что разные образцы серии имеют различные длины наиболее опасных начальных микротрещин. Иначе говоря, распределение по долговечности определяется распределением начальных микротрещин по длинам l_0 в серии образцов. Образцы с малыми l_0 имеют большую долговечность, а с большими — малую долговечность.

Так как безопасное напряжение, согласно (6.38), зависит от l_0, то серия образцов имеет распределение безопасных напряжений. В случае больших напряжений (кривые *1*—*4*) безопасное напряжение всех образцов лежит ниже заданного уровня напряжения. В случае малого напряжения (кривая *6*) безопасное напряжение всех образцов лежит выше заданного уровня напряжения, поэтому ни один из образцов не разрушается. Кривая *5* соответствует промежуточному случаю, когда часть образцов имеет безопасное напряжение ниже заданного уровня напряжения (34 МПа на рис. 6.11 и 16 МПа на рис. 6.12) и разрушается, а другая часть образцов имеет безопасное напряжение выше заданного уровня напряжений и поэтому не разрушается.

Ход кривой долговечности листового стекла, построенной в соответствии с приведенными данными (рис. 6.13) в области малых нагрузок, подтверждает выводы теории. Поверхность стекла имеет безопасное напряжение $\sigma_0 = 33$ МПа. Для шлифованных образцов стекла $\sigma_0 = 15$ МПа, т. е. значительно ниже, чем для естественной поверхности стекла и объясняется это тем, что длина трещин у шлифованных образцов больше.

Рис. 6.13. Долговечность листового стекла при симметричном изгибе при 20 °С.



Согласно [1.3], для листового стекла $\lambda_m = 1{,}64 \cdot 10^{-7}$ мм и $\lambda_* = \lambda = 5{,}4 \cdot 10^{-7}$ мм. Поэтому, зная σ_0, можно по формуле (6.38) рассчитать l_0. При оценке l_0 необходимо учесть, что свободная поверхностная энергия стекла в атмосфере равна $25 \cdot 10^{-6}$ Дж/м². Для естественной поверхности листового стекла получается средний размер начальной микротрещины $l_0 \approx 2$ мкм, а для шлифованной $l_0 \approx 9$ мкм, что согласуется с другими данными о размерах микротрещин в стекле. Соответственно коэффициенты концентрации напряжений β равны 49 и 103.

6.6. Критическое напряжение и атермический механизм разрушения

При учете соотношения $\sigma_К^* = \beta\sigma_К$ из условия (6.2) следует, что для неориентированных полимеров

$$\sigma_К^{(0)} = \frac{U_0^{(0)}}{v_A\beta} \qquad (6.40)$$

где $\sigma_К^{(0)}$ — критическое напряжение, рассчитанное при $T \to 0$, так как $U_0^{(0)}$ — энергия активации при $T \to 0$.

Энергия активации при любой температуре U_0 (T) равна:

$$U_0(T) = U_0^{(0)} - qT \qquad (6.41)$$

Поэтому более точное выражение должно учитывать, что $\sigma_К$ при любой температуре отличается от $\sigma_К^{(0)}$:

$$\sigma_К = \frac{U_0(T)}{v_A\beta} = \sigma_К^{(0)} - \frac{q}{v_A\beta}T \qquad (6.42)$$

Если $q = 8{,}4 \cdot 10^{-3}$ кДж/(моль·К), то при изменении температуры на каждые 100 К уменьшение $\sigma_К$ будет составлять, например для ПММА с $U_0^{(0)} = 134$ кДж/моль, всего 29 МПа. Даже

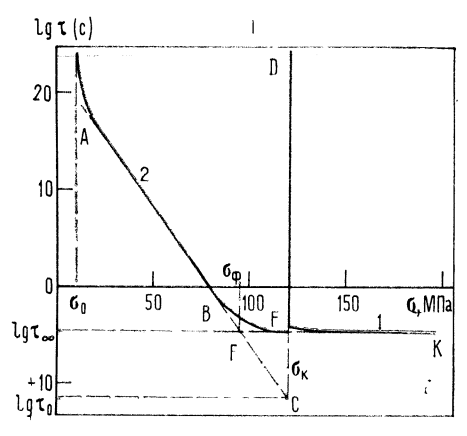


Рис. 6.14. Характерные кривые долговечности полимерного стекла:

1 — при $T=0$ (атермический механизм разрушения);
2 — при $T=300$ К (термофлуктуационный механизм разрушения).

если q будет в несколько раз больше, зависимость $\sigma_к$ от температуры останется слабой. Поэтому в дальнейшем будем полагать $U_0=U_0^{(0)}$ и $\sigma_к \approx \sigma_к^{(0)}$ и расчет вести по формуле (6.40), считая, что $\sigma_к$, как и σ_0, практически от температуры не зависит, но зависит от β, l_0 (дефектности полимера) и от типа полимера (через значение U_0).

Для образца-полоски с краевой микротрещиной, учитывая формулу (6.12), получим:

$$\sigma_к = \frac{U_0/v_A}{1+0{,}79\sqrt{l_0/\lambda_*}} \qquad (6.43)$$

где $U_0/v_A=\sigma_n$ — предельная прочность бездефектного полимера с равномерно нагруженными цепями (см. гл. 3).

Таким образом, можно считать, что $\sigma_к$, как и σ_0, практически от температуры не зависит, если λ_* и β с температурой заметно не изменяются. Но при переходе полимера из хрупкого в квазихрупкое состояние $\sigma_к$ увеличивается вследствие изменения коэффициента концентрации напряжений. Как и безопасное напряжение, $\sigma_к$ существенно зависит от дефектности полимера, уменьшаясь при увеличении длины трещины разрушения l_0.

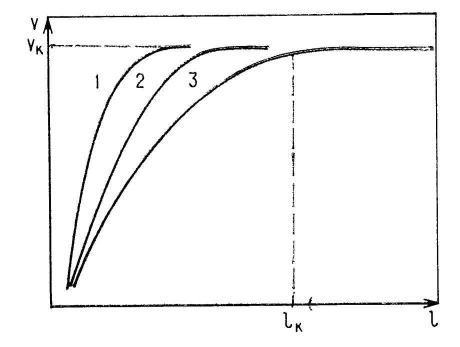
Критическое напряжение $\sigma_к$ является верхней границей действия термофлуктуационного механизма, но практически влиянием вклада $\tau_ф$ можно пренебречь уже при некотором напряжении $\sigma_ф$, ниже которого $\tau_ф \ll \tau_к$. Расчет верхней границы $\sigma_ф$ применимости уравнения долговечности $\lg\tau(\sigma)$ будет сделан несколько позже.

Атермический механизм разрушения реализуется в двух принципиально различных случаях.

1. При низких температурах, когда тепловое движение столь мало, что тепловые флуктуации, приводящие к разрыву цепей, практически не реализуются и время ожидания тепловых флуктуаций больше, чем время действия нагрузки. Этот случай рассмотрен в разд. 4.13, где показано, что при $T=0$ К долговечность $\tau_к$ при $\sigma<\sigma_к$ равна бесконечности, при $\sigma=\sigma_к$ равна вели-

Рис. 6.15. Зависимость скорости роста трещины в ПММА при 20 °С от ее длины при растяжении образца-полоски ($L=40$ мм, $\delta=4$ мм) на разрывной машине со скоростью 12 мм/мин. Значение M_w:

1 — 110 000;
2 — 163 000;
3 — 1 200 000.



чине $(\pi/2)\tau_\infty$ и при $\sigma \to \infty$ стремится к пределу $\tau_\infty=L/v_\infty$, где $v_\infty=v_0/\sqrt{2(1+\mu)}$ (v_0 — скорость поперечных упругих волн). Как видно из рис. 6.14 (кривая *1*), выше $\sigma_к$ существует временная зависимость прочности *EK*, но она очень слаба.

2. При $T>0$К (кривая *2* на рис. 6.14) линейный участок *ABC* имеет наклон, соответствующий $\operatorname{tg}\alpha=\gamma/(2{,}3\ kT)$. При $T=0$К, очевидно, $\operatorname{tg}\alpha=\infty$, и линейный участок переходит в вертикальное положение (*ДЕС*). При любой температуре не вблизи абсолютного нуля, кроме атермического механизма ($\tau_к$) действует термофлуктуационный ($\tau_ф$). При малых σ вклад в долговечность составляющей $\tau_ф$ велик, и $\tau_к$ можно пренебречь. При больших σ положение меняется. При напряжении $\sigma_ф$ вклады обоих процессов равны (точка *F*), а при $\sigma>\sigma_ф$ вклад $\tau_ф$ становится ничтожно малым и долговечность определяется атермической частью $\tau_к$. Рассмотрим этот случай подробнее.

Существенную роль при расчете $\tau_к$ играет критическая скорость роста трещины. По данным [6.36, 6.37], максимальная скорость роста трещины на атермической стадии разрушения для ПММА составляет 700—800 м/с. Принципиально достижение предельной скорости трещины показано на рис. 6.15. По данным Долля [6.38], выход скорости на максимальное значение раньше наступает для образцов ПММА с меньшей молекулярной массой M_w, но величина $v_к$ практически от M_w не зависит и составляет около 700 м/с. Причина зависимости $l_к$ от M_w, вероятно, состоит в том, что образцы с малыми значениями M_w более хрупки и имеют бо́льшие значения β, чем образцы с большими M_w (при 20 °С), а согласно (6.40), $\sigma_к$ в первом случае должно быть меньше и будет достигнуто соответственно при меньших длинах $l_к$. Для исследованных образцов ПММА Долль приводит значения модуля Юнга 4,84 ГПа и коэффициента Пуассона 0,36 ($\rho=1{,}2$ г/см³).

Для расчета $v_к$ предложена общая формула [4.25, 6.39]:

$$v_к=(0{,}32 \div 0{,}60)\sqrt{E/\rho}$$

Исходя из того, что $v_к \approx v_0/2$, где v_0 — скорость распространения поперечных упругих волн, Бикки и Уайт [6.39] рекомен-

луют следующую формулу для полимеров:

$$v_к = 0{,}5\sqrt{G/\rho} = \frac{1}{2\sqrt{2(1+\mu)}}\sqrt{E/\rho} \qquad (6.44)$$

где G — модуль сдвига; μ — коэффициент Пуассона.

Подставив сюда значения μ для ПММА, получим: $v_к = 0{,}34\sqrt{E}/\rho$, или $v_к = 680$ м/с, что согласуется с экспериментальными данными (700 м/с). Некоторый разнобой в численных значениях $v_к$ (для ПММА приводятся данные $v_к = 400$ и 700 м/с) может быть объяснен явлением бифуркации (разветвления) трещины при атермическом механизме разрушения, если учесть, что вторичные трещины имеют меньшую скорость роста. Кроме того, $v_к$ зависит от температуры через температурные зависимости μ и E. Наиболее отчетливо атермический механизм наблюдается в неорганических стеклах [1.3], температура хрупкости которых лежит в области высоких температур. Атермические процессы разрушения стекол подробно описаны в монографии Керкгофа [4.25].

6.7. Полная изотерма долговечности

Полная изотерма долговечности, соответствующая зависимости $\lg\tau$ от напряжения растяжения σ во всем интервале σ от 0 до ∞ (при $T = \text{const}$), может быть получена из уравнения (6.15). Уже было выяснено, что теория в области малых σ дает следующие результаты. Полимер в условиях отсутствия воздействия химически и физически активных сред и в условиях стабильности структуры при значениях σ от 0 до безопасного напряжения σ_0 характеризуется долговечностью $\tau = \infty$. При $\sigma > \sigma_0$ происходит резкий спад долговечности и выход на интерполяционное уравнение долговечности (6.19). При приближении σ к критическому напряжению $\sigma_к$ происходит переход к атермическому разрушению полимера.

Чтобы количественно описать полную изотерму долговечности, сравним вклады $\tau_ф$ и $\tau_к$ при разных напряжениях в интервале σ_0—$\sigma_к$ для образца-полоски с микротрещиной длиной l_0, которую можно считать малой по сравнению с шириной полоски L. Для большинства практических случаев l_0 лежит в области коротких, а $l_к$ — в области длинных трещин. Поэтому для приближенного расчета применим формулы для длинных трещин. Учитывая, что $\sigma/\sigma_к = 1 - l_к/L$, получим для $\tau_к$:

$$\tau_к = \frac{L - l_к}{v_к} = \frac{L}{v_к}\,\frac{\sigma}{\sigma_к} = \tau_m\,\frac{\sigma}{\sigma_к} \qquad (6.45)$$

где $\tau_m = L/v_к$.

Для образца-полоски ПММА с $v_к = 700$ м/с и $L = 10$ мм значение $\tau_m = 1{,}4\cdot10^{-5}$ с. Согласно (6.40), для ПММА при $l_0 =$

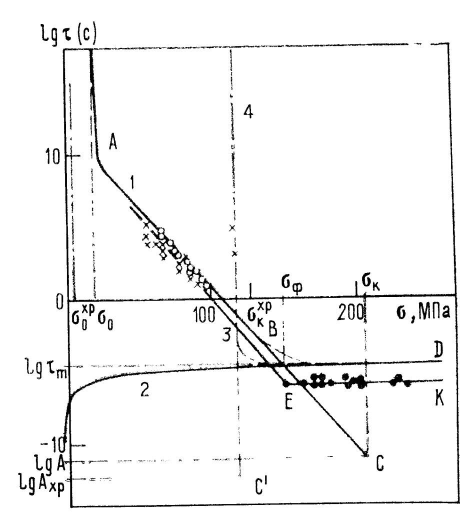


Рис. 6.16. Полная изотерма долговечности ПММА в квазихрупком состоянии (образец-полоска шириной $L = 10$ мм с начальной микротрещиной $l_0 = 9{,}5$ мкм) при 20 °С, согласно теории (кривая ABD), и ее составляющие — термофлуктуационная $\tau_ф$ (кривая 1) и атермическая $\tau_к$ (кривая 2), а также экспериментальная зависимость по данным [5.13, 6.40] (кривая 3) и изотерма долговечности ПММА в хрупком состоянии при −170 °С (кривая 4).

$= 9{,}5\cdot10^{-3}$ мм, $\beta = 22{,}5$ (выше $T_{хр}$), $U_0 = 134$ кДж/моль, $v_A = 4{,}8\cdot10^{-20}$ мм получим $\sigma_к = 207$ МПа ($\sigma_0 = 20$ МПа и $A = 7\cdot10^{-12}$ с, $\gamma = v_A\beta = 1{,}08\cdot10^{-18}$ мм³ и $\gamma/(kT) = 0{,}25$ МПа$^{-1}$ при 20 °С).

На рис. 6.16, где приведена полная изотерма долговечности ПММА при 20 °С, показано изменение с увеличением σ вкладов $\tau_ф$ и $\tau_к$ в долговечность τ. Кривая *1* соответствует флуктуационной части долговечности $\tau_ф$ ПММА в квазихрупком состоянии, рассчитанной из уравнения долговечности (6.15) с учетом (6.16) и (6.17) при следующих значениях констант и параметров: $l_0 = 9{,}5\cdot10^{-3}$ мм; $L = 10$ мм; $\beta = 22{,}5$; $v_A = 4{,}8\cdot10^{-20}$ мм; $\lambda = 1{,}26\cdot10^{-6}$ мм; $q = 8{,}4\cdot10^{-3}$ кДж/(моль·К); $\nu_0 = 3\cdot10^{-13}$ с. Линейному участку кривой ABC в координатах $\lg\tau$—σ соответствует расчетное значение $A = 7\cdot10^{-12}$ с, что несколько отличается от значения $A = 2{,}5\cdot10^{-12}$, полученного из экспериментальных данных Песчанской и Степанова. Кривая *2* соответствует атермической части долговечности $\tau_к$ по формуле (6.45) при $\sigma_к = 207$ МПа. Это значение в температурных пределах квазихрупкого разрушения, как и значение $\sigma_0 = 20$ МПа, практически от температуры не зависит, поэтому изотермы при других температурах, имея другие наклоны линейного участка, сохраняют неизменными его границы. Но с понижением температуры при $T_{хр}$ происходит скачкообразное изменение ряда параметров, которые затем в области низких температур остаются практически постоянными (ниже $T_{хр}$ для ПММА $\sigma_0 = 6$ МПа, а $\sigma_к = 125$ МПа, т. е. оба показателя в хрупком состоянии существенно ниже).

При напряжениях, меньших $\sigma_ф$, вклад атермического члена пренебрежимо мал, а при напряжениях, бо́льших $\sigma_ф$, мал вклад термофлуктуационного члена. Напряжение, при котором оба вклада равны ($\sigma_ф = \sigma_к$), будем называть переходным, разделя-

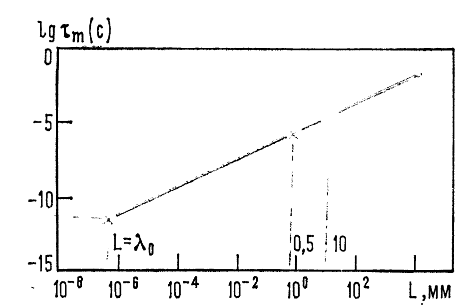


Рис. 6.17. Зависимость времени прорастания трещины τ_m при критической скорости через все поперечное сечение образца от ширины образца-полоски L ($\lambda_0=4{,}2\cdot10^{-7}$ мм — минимально возможная ширина, равная поперечному размеру полимерной цепи и соответствующая минимально возможному времени $\tau_m=6\cdot10^{-13}$ с).

ющим всю область напряжений на термофлуктуационную и атермическую. Таким образом, полная изотерма долговечности ПММА в квазихрупком состоянии представлена кривой *АВД*. Для сравнения приведена кривая *4* — изотерма долговечности в хрупком состоянии при —170 °С (при том же значении l_0 и $\beta=70$).

На рис. 6.16 приведены также экспериментальные данные Песчанской и Степанова [5.13] и данные исследований Златина с сотр. [6.40]. В последних проводились измерения долговечности пластинки ПММА толщиной 10 мм (при 20 °С) импульсным методом в микросекундном диапазоне. На рисунке видно атермическая ветвь долговечности *ЕК* с $\tau_к=8\cdot10^{-7}$ с, тогда как наши расчеты для пластинки ($L=10$ мм) приводят к $\tau_к=1{,}4\cdot10^{-5}$ с. В опытах Златина с сотр. нагружение производилось не статически, а динамически — ударом бойка, в результате чего в тыльных слоях образца создавалась плоская волна растягивающих напряжений, вызывающих локальное разрушение по типу откола. Разрушение регистрировалось методом светорассеяния. Уровень действующих в теле растягивающих напряжений относился к моменту возникновения субмикроскопических очагов разрушения. Из этого следует, что под $\tau_к$ в этих опытах нельзя понимать время прорастания трещины через весь образец (τ_m). Это время больше, чем время, измеренное к моменту возникновения локальных очагов разрушения. При растягивающих напряжениях ($\sigma=\text{const}$) τ_m в образце-полоске зависит от ширины образца L (рис. 6.17). В этой зависимости время $\tau_m=8\cdot10^{-7}$ с соответствует $L=0{,}5$ мм. По-видимому, регистрация времени разрушения в импульсном методе относилась к трещинам длиной около 0,5 мм, когда полного разрушения нет.

6.8. Взаимосвязь термодинамического и кинетического подходов

Термодинамический подход приводит к понятию о пороговом напряжении, которое определяется для образца-полоски с краевой трещиной формулой (4.30), предложенной Гриффитом. Как

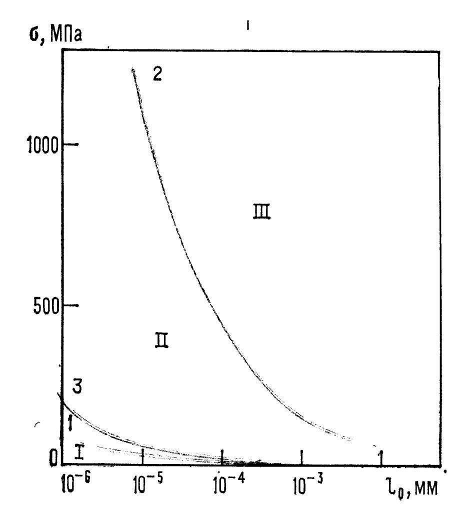


Рис. 6.18. Диаграмма прочностных состояний в координатах σ—l_0 ориентированной полиамидной (капроновой) пленки с начальной краевой трещиной длиной l_0 при ширине образца-полоски $L=100$ мкм:

1 — безопасное напряжение σ_0;
2 — критическое напряжение $\sigma_к$;
3 — пороговое напряжение Гриффита σ_G;
I — область безопасных напряжений;
II — область термофлуктуационного роста трещин;
III — область атермического роста трещин.

показано в разд. 4.11, по физическому смыслу это напряжение является скорее безопасным напряжением, нежели критическим, как ошибочно полагали Гриффит и его последователи. Если это так, то расчет безопасного напряжения σ_0 и порогового напряжения Гриффита σ_G должен привести к практическому совпадению σ_0 и σ_G [6.32, 6.34].

Вначале проведем расчет для капроновой ориентированной пленки с краевой трещиной длиной l_0 при ширине образца-полоски $L=100$ мкм. Значение σ_0 рассчитывали по формуле (6.37) при $\alpha=4{,}6\cdot10^{-6}$ Дж/см^2; $\varkappa=\varkappa_0\beta$, где $\varkappa_0=3$ для ориентированного капрона (см. табл. 3.1); β рассчитывали по формуле (6.12) при $\lambda_*=\lambda_0=4{,}2\cdot10^{-7}$ мм; $\lambda_m=0{,}9\cdot10^{-7}$ мм (кривая *1* на рис. 6.18). Величину $\sigma_к$ находили по формуле

$$\sigma_к = U_0/(v_A\varkappa_0\beta) \qquad (6.46)$$

при $U_0=188$ кДж/моль; $v_A=1{,}7\cdot10^{-23}$ см^3; $\varkappa_0=3$ (кривая *2*). Пороговое напряжение Гриффита σ_G рассчитывали по формуле (4.30), где для ориентированного капрона $E=2{,}55$ ГПа (кривая *3*). Как видно из рис. 6.18, кривая σ_G—l_0 близко примыкает к кривой безопасного напряжения.

Более детально рассмотрим диаграмму σ — l_0 для неориентированного ПММА в хрупком состоянии, к которому относится теория Гриффита. Для ПММА $\alpha=3{,}9\cdot10^{-2}$ Дж/м^2, по данным Долля, $E=4{,}9$ ГПа, $\lambda_m=0{,}9\cdot10^{-7}$ мм, $v_A=14{,}4\cdot10^{-20}$ мм^3, $U_0=750$ кДж/моль; коэффициент β вычисляли по формуле (6.12) для образца-полоски ПММА с краевой трещиной при $L=10$ мм. Расчет σ_0, $\sigma_к$ и σ_G вели по формулам (6.36), (6.40) и (4.30). Полученные результаты (рис. 6.19) очень показательны. Во-первых, пороговое напряжение Гриффита σ_G практически совпадает с безопасным напряжением σ_0. Во-вторых, σ_G не имеет никакого отношения к критическому напряжению $\sigma_к$, ко-

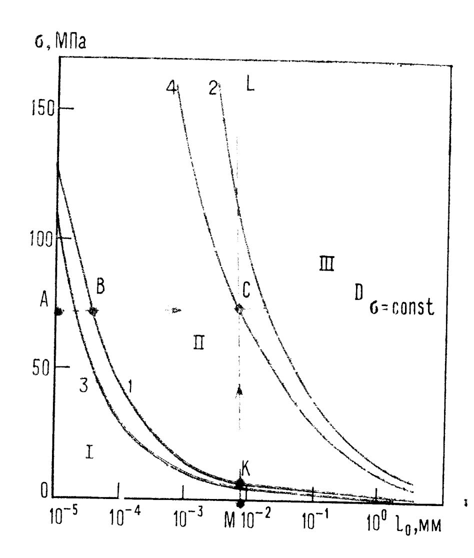


Рис. 6.19. Диаграмма прочностных состояний в координатах σ—l_0 полимерного стекла (ПММА) в хрупком состоянии для образца-полоски с краевой начальной трещиной длиной l_0 при $L=10$ мм:

1 — безопасное напряжение σ_0;
2 — критическое напряжение $\sigma_к$;
3 — пороговое напряжение Гриффита σ_G;
4 — перехсдное напряжение $\sigma_ф$;
I — область безопасных напряжений ($\sigma \leqslant \sigma_0$) и безопасных микротрещин;
II — область термофлуктуационного разрушения;
III — область атермического разрушения.

торое на один-два порядка выше σ_G. Поэтому критерий Гриффита, вопреки распространенному мнению, не может служить критерием разрушения твердых тел. Он характеризует безопасное напряжение твердого тела. К выводу о существовании безопасного напряжения приводят как кинетический, так и термодинамический подходы к процессу разрушения и термофлуктуационная теория.

Диаграмма σ — l_0 представляет большой практический интерес, так как наглядно определяет границы существования прочностных состояний данного материала. Ниже кривой *1* (см. рис. 6.19) располагается область безопасных напряжений и безопасных микротрещин — разрушения не происходит и $\tau=\infty$ (область *I*). Выше этой кривой и ниже кривой *4* (переходного напряжения $\sigma_ф$) находится область термофлуктуационного разрушения II, где начальная микротрещина растет с увеличением σ со все возрастающей стартовой скоростью. Выше кривой *4* лежит область атермического разрушения *III*.

Если задана дефектность материала (l_0=const), то при увеличении напряжения σ от нуля (точка *M*) до безопасного (точка *K*) образец не разрушается при любом времени действия нагрузки. Интервал безопасных напряжений тем шире, чем меньше l_0. При дополнительном увеличении нагрузки в интервале *KC* (ниже переходного напряжения $\sigma_ф$) реализуется термофлуктуационный механизм разрушения, приводящий к долговечности τ, изменяющейся от ∞ до $\tau_к$. Интервал напряжений, в котором действует термофлуктуационный механизм, сужается с увеличением дефектности материала. При больших l_0 этот механизм практически подавлен, и во всей области нагрузок в основном реализуется атермический механизм, характерный для области *III* выше кривой $\sigma_ф$.

Образцы или детали из данного материала вследствие различий в технологии их изготовления могут различаться по дефектности (разные l_0). В этом случае, если задан уровень эксплуатационной нагрузки σ=const, то при переходе от малых l_0 к большим происходит переход от безопасного прочностного состояния *I* (*AB* на рис. 6.19) к термофлуктуационному прочностному состоянию *II* (*BC*) и затем к атермическому прочностному состоянию *III* (*СД*). Сильно дефектные материалы будут разрушаться по атермическому механизму, а малодефектные не будут разрушаться вовсе, т. е. имеется интервал безопасных микротрещин ниже $l_0^{(0)}$ и интервал катастрофически опасных микротрещин выше $l_0^{ф}$.

В связи с применением диаграммы σ — l_0 для анализа ситуации важное значение приобретает переходное напряжение $\sigma_ф$, являющееся границей между термофлуктуационной долговечностью $\tau_ф$ и атермической $\tau_к$ (см. рис. 6.16). Условие для определения $\tau_ф$ будет иметь вид: $\tau_ф=\tau_к$, или

$$A \exp \frac{U_0 - v_A\beta\sigma}{kT} = \frac{L}{v_к} \frac{\sigma}{\sigma_к}$$

Так как напряжение $\sigma_ф$ обычно находится в области больших напряжений, близких к $\sigma_к$, а при $\sigma > \sigma_0$ можно $\tau_к$ считать приближенно равным $\tau_m = L/v_к$ (см. рис. 6.16), то в правой части положим $\sigma=\sigma_к$ (изменение σ в экспоненте, в левой части равенства, гораздо существеннее, чем изменение σ от σ_0 до $\sigma_к$ в правой части равенства). Тогда получим:

$$\sigma_ф = \sigma_к - \frac{kT}{v_A\beta} \ln \frac{\tau_m}{A} \qquad (6.47)$$

где $\tau_m \gg A$.

Из формулы (6.47) следует важный практический вывод: σ_0 и $\sigma_к$ не зависят от температуры, а $\sigma_ф$ зависит, уменьшаясь при повышении температуры. Как это ни странно на первый взгляд, но с повышением температуры интервал термофлуктуационного механизма (σ_0—$\sigma_ф$) сужается, исчезая при некоторой температуре T_{max}, где $\sigma_ф=\sigma_0$. Для ПММА с $l_0=9{,}5\cdot10^{-3}$ мм в хрупком состоянии эта температура, впрочем, очень высока (T_{max}= =8000 К) и достигнута быть не может. При $T=0$ напряжения $\sigma_ф=\sigma_к$, но и $\tau=\infty$ при $\sigma<\sigma_к$.

Аналогичную диаграмму σ — l_0 можно построить и для квазихрупкого состояния ПММА. В этом случае σ_0 и $\sigma_к$ возрастают в три раза, а σ_G остается неизменным, если не считать, что модуль упругости *E* будет несколько меньше, чем в хрупком состоянии (α остается практически той же). Тогда разрыв между σ_0 и σ_G будет еще больше. Объясняется это тем, что в квазихрупком состоянии формула Гриффита неточна из-за потерь первого вида (деформационные потери, см. разд. 4.12) при росте трещины. Как указывалось в гл. 4, чтобы объяснить расхождение теории Гриффита с экспериментом, Орован, Ирвин и

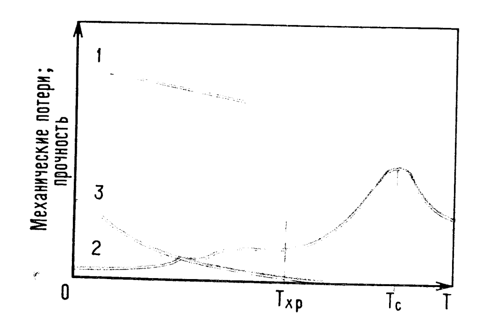


Рис. 6.20. Температурные зависимости для полимерных стекол ниже 20 °С:

1 — разрывного напряжения σ_p;
2 — механических потерь в полимере (спектр внутреннего трения);
3 — кажущейся характеристической энергии разрушения, рассчитанной по $\sigma_p(T)$ из формулы Орована — Ирвина (6.48).

др. ввели так называемую характеристическую энергию разрушения $G_к$ (это правильно) и изменили критерий Гриффита в виде (это неправильно):

$$\sigma_G = 0{,}80\sqrt{EG_к/l_0} \tag{6.48}$$

(формула Орована — Ирвина для образца-полоски с краевой трещиной). Для нашего примера это означает, что при переходе ПММА из хрупкого состояния в квазихрупкое $G_к$ становится больше свободной поверхностной энергии примерно в 10 раз. Величина $G_к$ сильно возрастает при дальнейшем повышении температуры и при переходе выше $T_{кхр}$ к образованию трещин «серебра», а выше $T_с$, в высокоэластическом состоянии, — к образованию макротяжей (подробнее см. [5.7]).

Считается, что кратковременная прочность σ_p близка к σ_G. Поэтому в ряде работ [6.41, 6.42] изменение характеристической энергии разрушения полимеров и стекол с температурой рассчитано по формуле (6.48) на основании экспериментальной температурной зависимости σ_p. При этом для хрупкого разрыва полимеров значение σ_p с ростом температуры снижалось по закону, близкому к линейному (кривая *1* на рис. 6.20). В соответствии с этим сделали вывод, что $G_к$ уменьшается с повышением температуры (кривая *3*). Но известно, что ниже $T_с$ деформационные механические потери имеют тенденцию к возрастанию с повышением температуры, проходя на отдельных участках через релаксационные максимумы (кривая *2*).

Термодинамика разрушения (см. гл. 4) и приведенные данные дают доказательства того, что формула Орована — Ирвина не имеет точного физического смысла даже в рамках атермического механизма разрушения. Между тем термофлуктуационная теория приводит к правильной температурной зависимости прочности полимерных стекол.

Уравнение долговечности (6.19) устанавливает связь между параметрами τ, σ и T. При $T=\text{const}$ получаем линейную зависимость логарифма долговечности от напряжения:

$$\lg\tau = \left(\lg A + \frac{U_0}{2{,}3kT}\right) - \frac{v_A\beta}{kT}\sigma = a_1 - b_1\sigma \tag{6.49}$$

(прямая долговечности AB на рис. 6.16).

При $\tau=\text{const}$ получаем линейную температурную зависимость разрывного напряжения:

$$\sigma_p = \frac{U_0}{v_A\beta} - \frac{2{,}3kT}{v_A\beta}\lg\frac{\tau}{A} = a_2 - b_2T \tag{6.50}$$

Это уравнение качественно правильно описывает снижение σ_p с ростом температуры в пределах одного прочностного состояния.

6.9. Теория прочности полимеров при различных режимах нагружения

До сих пор рассматривалась теория прочности полимеров в очень важном режиме испытания $\sigma=\text{const}$. На практике интересны, конечно, и другие временные режимы деформации, например испытания полимера при заданной деформации в режиме релаксации напряжения. При стандартных испытаниях на разрывных машинах реализуется режим постоянной скорости растяжения, а при циклических нагрузках или многократных деформациях реализуется динамический режим с периодическим законом изменения параметров.

Временная зависимость прочности полимеров, изложенная в предыдущих разделах, наблюдается при действии на материал постоянных нагрузок (напряжений). Это явление было названо статической усталостью, или длительной прочностью материала. Результаты экспериментальных и теоретических исследований статической усталости полимеров являются фундаментом для выяснения природы и механизмов разрушения этих материалов, а также инженерной оценки и прогнозирования долговечности изделий.

Если механизм разрушения один и тот же при статических и циклических нагрузках, то приближенно верен (для хрупкого разрушения хуже, для квазихрупкого лучше, для трещин «серебра» еще лучше) так называемый критерий Бейли [6.43], позволяющий в принципе по основному уравнению долговечности (6.19) рассчитывать время до разрушения образца при любом временном режиме нагружения, в том числе и при циклическом. В работе [5.7] подробно рассмотрено обоснование критерия Бейли для полимеров.

Для расчетов прежде всего важно знать, механически обратимо или необратимо протекают процессы разрушения в рассматриваемом материале. Как показали, например, опыты Говарда [6.44], Журкова и Томашевского [6.45], накопление разрушения в пластмассах является необратимым процессом. Если τ — долговечность образца при данном постоянном напряжении σ, t_1 — время выдержки идентичного образца при том же напряжении ($t_1<\tau$), после которого ему дается отдых,

и t_2 — время, через которое этот отдохнувший образец разорвется под тем же напряжением σ, то оказывается, что для пластмасс соблюдается следующий закон аддитивности долговечности: $\tau = t_1 + t_2$. Это означает, что накопившиеся повреждения в материале (микротрещины, трещины «серебра» и др.) за время отдыха не исчезают.

Рассмотрим материал, для которого разрушение является необратимым процессом (первая гипотеза Алфрея) и скорость разрушения, под которой понимается скорость роста трещин, зависит только от приложенного напряжения, а не от степени уже имеющихся повреждений (вторая гипотеза Алфрея). Для такого материала справедливо условие Бейли, которое выводится из следующих соображений.

Если переменное напряжение $\sigma(t)$ разбить на ряд элементарных постоянных напряжений σ_i, действующих в течение каждого следующего друг за другом малого промежутка времени Δt_i, то изменением $\sigma(t)$ за этот промежуток времени можно пренебречь и считать напряжение равным σ_i. Тогда из первой и второй гипотез следует, что за время Δt_i разрушение образца происходит на долю, равную $\Delta t_i/\tau_i$, где τ_i — долговечность при постоянном напряжении $\sigma = \sigma_i$. Когда сумма $\Sigma \Delta t_i/\tau_i$ становится равной единице, происходит полное разрушение образца. Если $\Delta t_i \longrightarrow 0$, приходим к интегральному критерию разрушения Бейли:

$$\int_0^{\tau_p} \frac{dt}{\tau(\sigma, T, l_0)} = 1 \qquad (6.51)$$

где τ_p — долговечность образца при любом данном режиме испытания; $\tau(\sigma, T, l_0)$ — долговечность при постоянном растягивающем напряжении, определяемая известной временной зависимостью прочности, для образца с начальной микротрещиной l_0 при $T = \text{const}$.

Обе гипотезы верны не для всех материалов и условий испытания. Фактически разрушение хрупких твердых тел соответствует третьей гипотезе Алфрея, которая, строго говоря, не совместима с условием (6.51), так как согласно этой гипотезе скорость разрушения зависит от степени уже имеющегося разрушения в материале. Поэтому для хрупкого разрушения (6.51) верно только приближенно для не очень медленных разрушений, когда зеркальная зона занимает малую долю поверхности разрыва. В этом случае практически можно считать, что скорость процесса разрушения определяется номинальным напряжением σ, близким к напряжению σ', рассчитанному на неразрушенное поперечное сечение образца. Для пластмасс при медленных разрушениях, когда основное время занимает процесс растрескивания («серебрение»), условие Бейли выполняется почти точно, так как скорость роста трещин «серебра» в противоположность обычным трещинам разрушения практически определяется номинальным напряжением.

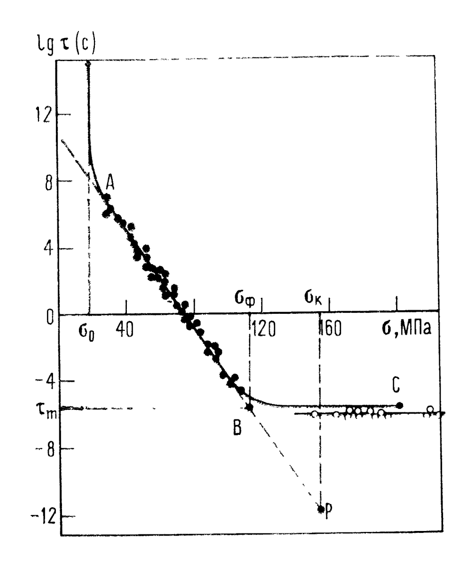


Рис. 6.21. Полная изотерма долговечности ПММА в квазихрупком состоянии (образец-полоска шириной $L = 2$ мм с начальной микротрещиной $l_0 = 13{,}8$ мкм) при 20 °С, согласно теории (кривая ABC). Участок AB построен по данным [6.45], участок BC — [6.40].

Если рассматривать задачу совершенно строго, то критерий Бейли требует выполнения еще одного дополнительного предположения, о котором обычно не упоминают, — предположения о независимости от номинального напряжения σ критической длины трещины $l_к$, при которой происходит переход от медленной к быстрой стадии разрушения. Под долей разрушения $\Delta t_i/\tau_i$ нужно понимать ту долю пути $\Delta l_i/l_к$, которую прошла растущая трещина за время Δt_i при $\sigma = \sigma_i$. При справедливости первых двух гипотез и правильности дополнительного предположения трещина за время Δt_i при номинальном напряжении σ_i прорастает на длину $\Delta l_i = l_к(\Delta t_i/\tau_i)$, так как, согласно второй гипотезе, трещина растет равномерно. Так как $l_к = \text{const}$, то $l_к$ можно вынести за знак суммы в выражении $l = l_к \Sigma (\Delta t_i/\tau_i)$, где l — длина проросшей за время $t = \Sigma \Delta t_i$ трещины. Когда выполняется условие Бейли, т. е. сумма $\Sigma \Delta t_i/\tau_i = 1$, длина трещины $l = l_к$, т. е. образец при выполнении условия Бейли разрушается. Дополнительное предположение, как и две первые гипотезы, выполняется для хрупкого разрушения только приближенно, так как $l_к$ зависит от номинального напряжения по формуле $l_к = L(1 - \sigma/\sigma_к)$, согласно соотношению (6.45). При σ, не близких к $\sigma_к$, можно считать, что $l_к \approx L$. Таким образом, для медленных процессов разрушения ($\tau > 1$ с) применение критерия Бейли можно считать приближенно оправданным.

Журков и Томашевский [6.45] исследовали долговечность ПММА при различных режимах нагружения при 20 °С. Опыты проводили при растяжении образца-полоски шириной $L = 2$ мм и толщиной $\delta = 0{,}2$ мм для трех видов нагружения: постоянное напряжение σ, циклическое нагружение с прямоугольными циклами нагружения от 0 до σ и постоянная скорость нагружения

$w = d\sigma/dt$. При первом режиме определяется долговечность статическая $\tau(\sigma)$, при втором — долговечность циклическая $\tau_ц$ и при третьем — долговечность скоростная $\tau_р$. Затем по критерию Бейли для этих режимов рассчитывали эквивалентную долговечность τ. Все данные легли на единую прямую долговечности AB (рис. 6.21), что свидетельствует о применимости критерия Бейли для ПММА выше $T_{хр}$.

Интересно отметить, что полная изотерма долговечности, приведенная на рис. 6.21, соответствует $U_0 = 125$ кДж/моль, значению, очень близкому к рассчитанному из данных Песчанской и Степанова ($U_0 = 134$ кДж/моль). По-прежнему $\alpha = 3{,}9 \cdot 10^{-6}$ Дж/см^2, $\lambda_m = 0{,}9 \cdot 10^{-7}$ мм, $v_A = 4{,}8 \cdot 10^{-20}$ мм^3, а β — рассчитывается по формуле (6.12) при $\lambda_* = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ мм. В результате $\gamma = 1{,}38 \cdot 10^{-18}$ мм^3 и $l_0 = 16{,}2 \cdot 10^{-3}$ мм, что несколько больше $l_0 = 9{,}5 \cdot 10^{-3}$ мм для стерженьков ПММА в опытах Песчанской и Степанова. В обоих случаях предэкспонента $A = 2{,}5 \cdot 10^{-12}$ с. Экспериментальные точки на атермическом участке BC взяты по данным Златина с сотр. [6.40].

В связи с тем, что теория долговечности при циклическом нагружении тесно связана с теорией релаксационных процессов, она будет рассмотрена в гл. 7. Здесь мы подробнее остановимся на теориях долговечности полимеров ниже $T_с$ при режиме постоянной скорости деформации или нагружения. Вначале рассмотрим подход Журкова и Томашевского, а затем Гуля.

В растягиваемом образце нарастающее истинное напряжение, рассчитанное на действительное поперечное сечение, уменьшающееся по мере растяжения, соответствует условиям измерения σ и долговечности τ на «улитке» Журкова [5.4]. Пусть на разрывной машине задан режим постоянной скорости изменения напряжения $w = d\sigma/dt$. Для хрупкого и квазихрупкого состояния (ниже $\sigma_в$) приближенно верен линейный закон деформации $\sigma = E\varepsilon$. Следовательно, режим $w = \mathrm{const}$ соответствует режиму $d\varepsilon/dt = \mathrm{const}$. Опыт проводится при постоянной температуре, поэтому уравнение долговечности (6.19) можно выразить как

$$\tau = A_0 e^{-\alpha_0 \sigma}$$

где $A_0 = A \exp(U_0/kT)$ и $\alpha_0 = v_A \beta / kT$.

Так как $\sigma = wt$, то и критерий Бейли запишется в форме:

$$\int_0^{\tau_р} \frac{dt}{A_0 \exp(-\alpha_0 w t)} = 1$$

В результате получим $\exp(\alpha_0 \sigma_р) - 1 = \alpha_0 w A_0$, где $\sigma_р = w t_р$. Для исследуемого ПММА (см. рис. 6.21) при изменении напряжения от $\sigma_0 = 15$ МПа до $\sigma_к = 152$ МПа $\exp(\alpha_0 \sigma_р)$ изменяется от 10^2 до 10^{23}, следовательно, практически при всех на-

пряжениях $\sigma_р > \sigma_0$ и можно пренебречь единицей и записать

$$\sigma_р = \frac{2{,}3 \lg (A_0 \alpha_0)}{\alpha_0} + \frac{2{,}3}{\alpha_0} \lg w \qquad (6.52)$$

или в развернутом виде:

$$\sigma_р = \frac{kT}{v_A \beta} \left[2{,}3 \lg \left(A \, \frac{v_A \beta}{kT} \right) + \frac{U_0}{kT} \right] + \frac{kT}{v_A \beta} \lg w \qquad (6.53)$$

Следовательно, при режиме $w = \mathrm{const}$ получается линейная зависимость разрывного напряжения от логарифма скорости нагружения $\sigma_р = a_0 + b_0 lg\, w$, наблюдаемая на опыте [6.46, 6.47].

Долговечность τ, определенная в условиях $w = \mathrm{const}$, значительно (на один-два порядка) меньше, чем время до разрыва $\tau_р$.

Таким образом, один из методологических подходов к проблеме прочности и долговечности заключается в том, что разрабатывается теория долговечности и проводится эксперимент в режиме $\sigma = \mathrm{const}$, а долговечность и прочность при других режимах рассчитывается на базе критерия Бейли.

Гуль [6.47—6.50] в качестве исходного режима выбрал режим постоянной скорости деформации, а прочность рассматривал как функцию скорости деформации, играющей роль временного параметра. Предположив, что влияние на разрывное напряжение температуры T и скорости деформации $\dot{\varepsilon}$ является независимым, получим: $\sigma_р = f_1(\dot{\varepsilon}) f_2(T)$. Если механизм разрушения термофлуктуационный, то $f_2(T) \sim \exp(U/kT)$, а функция $f_1(\dot{\varepsilon}) \sim v_*$, где v_* — скорость разрыва межмолекулярных связей. Предполагая, что $v_* \sim \dot{\varepsilon}^n$, где $n < 1$, получим:

$$\sigma_р = K \dot{\varepsilon}^n \exp(U/kT) \qquad (6.54)$$

Так как механизм медленного разрушения линейных полимеров связан с вязким течением, то при скорости $\dot{\varepsilon} \to 0$ безопасного напряжения не существует. Последнее появляется у сшитого полимера за счет неразрушающейся сетки химических связей. Уравнение прочности при этом имеет вид:

$$\sigma_р = \sigma_0 + K \dot{\varepsilon}^n \exp(U/kT) \qquad (6.55)$$

где σ_0 — доля напряжения, обусловленная противодействием химических поперечных связей сетки полимера; K и n — эмпирические константы.

При $\dot{\varepsilon} \to 0$ нагрузку принимают на себя только химические поперечные связи, а силы межмолекулярного взаимодействия не участвуют в процессе, так как вязкое сопротивление стремится к нулю при $\dot{\varepsilon} \to 0$. Поскольку по Гулю механизм временной зависимости прочности полимеров является межмолекулярным, то предложенные уравнения относятся к состояниям, в

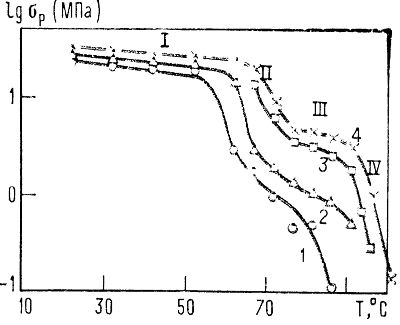


Рис. 6.22. Зависимость lg $\sigma_р$ полистирола от температуры ($\sigma_р$ рассчитано на начальное поперечное сечение); скорость растяжения $\times 10^2$:
1 — 0,85 м/с; *2* — 8,5; *3* — 23; *4* — 85 м/с; области *I*—*IV* — см. в тексте.

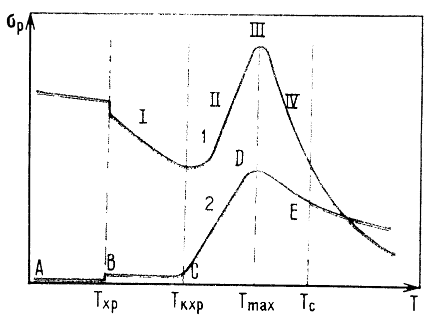


Рис. 6.23. Температурная зависимость для полимерного стекла:
1 — $\sigma_р$, рассчитанного на фактическое разрывное сечение; *2* — степени локальной ориентации в вершине трещины; области *I*—*IV* — см. в тексте.

которых молекулярная подвижность полимерных цепей велика. Поэтому уравнения (6.54) и (6.55) не применимы для полимеров в хрупком состоянии. Остается неясным, почему в сшитом полимере химические связи стабильны и не претерпевают разрыва. Хотя в теории учитывается, что разрушение происходит путем роста трещин, тем не менее аппарат механики разрушения не используется и связь между $\dot{\varepsilon}$ и процессом разрыва межмолекулярных связей в вершине трещины дается феноменологическим соотношением вида $v_* = c_0\dot{\varepsilon}^n$ с двумя эмпирическими константами.

На температурной зависимости $\sigma_р$ полистирола (ПС) [6.47] (рис. 6.22) можно определить четыре температурных интервала. Интервал *I* соответствует квазихрупкому разрушению, причем температура квазихрупкости $T_{кхр}$ находится при 50—60 °С (температура хрупкости $T_{хр}$ у ПС, как и у ПММА, находится ниже 0 °С). В этом интервале $\sigma_р = 30$ МПа, а разрывная деформация $\varepsilon_р$ мала и составляет 2%. Интервал *II* соответствует переходу к пластическому разрушению с образованием шейки ($\sigma_р \approx 3$ МПа и $\varepsilon_р = 20\%$). В интервале *III* полимер разрушается при большой вытяжке ниже температуры стеклования (вынужденная высокоэластическая деформация). При этом ориентация велика, и образец перед разрушением полностью переходит в шейку. В интервале *IV* разрывная деформация уменьшается и разрушение происходит при меньшей вытяжке вплоть до $T_с = 100$ °С. Прочность в интервале *III* (рассчитанная на начальное сечение) равна 2—6 МПа, а в интервале *IV* снижается до 0,2—0,6 МПа.

На рис. 6.23 для полимерного стекла по данным [6.47] приведена полная температурная зависимость истинной (фактической) прочности $\sigma_р^ф$ от 0 К до $T_с$ (кривая *1*) и температурная зависимость степени дополнительной ориентации вблизи трещины — в области распространения разрыва (кривая *2*). В хрупком состоянии молекулярная ориентация отсутствует как в образце, так и в вершине трещины (участок *AB*); в квазихрупком состоянии ориентация отсутствует в образце, но имеется в вершине трещины (участок *BC*); в пластическом (вынужденном высокоэластическом) состоянии происходит молекулярная ориентация в образце при $\sigma > \sigma_в$ и, кроме того, дополнительная ориентация в вершине трещины (участок *СДЕ*); в высокоэластическом состоянии (выше $T_с$) молекулярная ориентация в образце происходит начиная с $\sigma > 0$ и возникает дополнительная ориентация в вершине трещины. Вместе с основной дополнительная молекулярная ориентация приводит к замедлению роста трещин и к повышению прочности $\sigma_р^ф$. Интервалы *I*—*IV* (рис. 6.23) соответствуют интервалам *I*—*IV* температурной зависимости $\sigma_р$, рассчитанной на начальное сечение (см. рис. 6.22).

Прочность реальных полимеров не является материальной константой, так как зависит от многих факторов — времени, скорости действия нагрузки, температуры, вида напряженного состояния и др. Можно назвать две основные причины этого: первая — существование структурных дефектов, и прежде всего микротрещин, вторая — термофлуктуационный механизм разрыва химических связей. Соответственно возникли два подхода к прочности твердых тел: механический и кинетический.

Механика разрушения является основой инженерных методов расчета прочности деталей и конструкций, находящихся в сложно-напряженном состоянии. Математическая теория трещин позволяет рассчитать напряжения вблизи микротрещин. В то же время механический подход оставляет в стороне физические атомно-молекулярные механизмы разрушения и физическую кинетику разрушения в целом. Кинетическая концепция исходит из термофлуктуационного механизма разрушения, общего для всех твердых тел. Суть механизма заключается в том, что химические и межмолекулярные связи в полимере разрываются в результате локальных тепловых флуктуаций, а приложенное напряжение увеличивает вероятность разрыва связей. Современная термофлуктуационная теория прочности полимеров объединяет оба подхода и вводит понятие о безопасном и критическом напряжении.

В этой главе рассмотрены механизмы разрушения и теория прочности твердых полимеров — некристаллических (полимерные стекла) и кристаллических (пластмассы, волокна и пленки). В хрупком и квазихрупком состояниях при разрушении ведущим процессом является термофлуктуационный разрыв химических связей, а в пластическом (вынужденном высокоэлас-

тическом) состоянии — как разрыв межмолекулярных связей, так и релаксационные процессы. Изложенная термофлуктуационная теория прочности основана на двухуровневой модели разрыва химических связей в вершине микротрещины и из нее следует существование безопасного σ_0 и критического $\sigma_к$ напряжений, являющихся границами действия термофлуктуационного механизма разрушения. Полная изотерма долговечности $\tau(\sigma)$ при $\sigma \to \sigma_0$ предсказывает $\tau \to \infty$, а при $\sigma > \sigma_0$ — линейный участок в координатах $\lg \tau - \sigma$ вплоть до напряжения $\sigma_ф$, при котором происходит переход от термофлуктуационного механизма разрушения к атермическому. При $\sigma > \sigma_ф$ основным вкладом в долговечность τ является атермический вклад $\tau_к$, лежащий в микросекундном диапазоне времени.

Экспериментальные данные о долговечности получены в интервале $\sigma_0 - \sigma_ф$ главным образом для квазихрупкого и в отдельных случаях для хрупкого состояния полимера. В обоих состояниях уравнение долговечности внутри интервала $\sigma_0 - \sigma_ф$ имеет вид уравнений (6.19) или (6.24), которые по форме напоминают уравнение Журкова (5.2), но отличаются тем, что вместо эмпирического структурного коэффициента γ стоит произведение флуктуационного объема v_A на коэффициент перегрузки цепей $\varkappa_0$ и на коэффициент концентрации напряжений β, а вместо периода колебаний атомов τ_0 стоит предэкспонента A, являющаяся сложной величиной вида (6.18), зависящей от длины начальной микротрещины l_0, частоты ν_0 (или периода колебаний атомов в полимерной цепи $\tau_0 = \nu_0^{-1}$), флуктуационного (активационного) объема v_A, коэффициентов $\varkappa_0$ и β, а также от σ и T. При $l_0 \to \lambda_0$ (λ_0 — межмолекулярное расстояние) $A \to \tau_0$ и $\beta \to 1$, а $\gamma \to v_A \varkappa_0$. Это значит, что при переходе от низкопрочного к высокопрочному полимеру уравнение (6.24) переходит в уравнение (5.2).

Таким образом, уравнение Журкова относится к телам, в которых отсутствуют микротрещины (предельный случай). При этом перегрузка отдельных цепей, возникающая из-за микронеоднородности структуры, характеризуется коэффициентом перенапряжения $\varkappa_0$ и, следовательно, структурным коэффициентом $\gamma = v_A \varkappa_0$ вместо $\gamma = v_A \varkappa_0 \beta$ для материалов с микротрещинами. Для полимерных стекол, по-видимому, $\varkappa_0 \approx 1$, а для полимерных волокон $\varkappa_0 > 1$.

Для подавляющего числа полимерных материалов, имеющих дефекты в виде микротрещин, применимы уравнения долговечности (6.19) — для полимерных стекол и (6.24) — для полимерных волокон, причем имеются нижняя и верхняя границы справедливости уравнения: σ_0 и $\sigma_ф$. Прочность, долговечность, постоянные β или $\varkappa$ и $A = A(l_0, \sigma, T)$ существенно зависят от степени дефектности материала (длины начальных микротрещин l_0) и от структуры полимерных цепей (через энергию активации U_0, на которую влияет соотношение в полимерных цепях слабых и прочных химических связей). Условия синтеза и технологический процесс получения полимеров определяют прочность полимеров. Высокопрочное состояние достигается при $U_0 \to E_D$ и $\beta \to 1$. Из теории следует, что предэкспонента A для хрупких и квазихрупких полимеров лежит в пределах от $8 \cdot 10^{-11}$ с (для сильнодефектных материалов с макро- и микротрещинами) до $3 \cdot 10^{-14}$ с (для бездефектных материалов без микротрещин). Разброс экспериментальных данных A от 10^{-11} до 10^{-14} с свидетельствует о том, что практически все исследованные полимеры имели микротрещины или макротрещины.

Сравнение теории с экспериментом проводилось в этой главе в основном для ПММА (неориентированный) и для капронового волокна (ориентированный полимер), для которых рассчитаны σ_0, $\sigma_ф$ и $\sigma_к$ и построена полная изотерма долговечности. Для сильно дефектных образцов с макротрещинами предложены соответствующие уравнения долговечности.

Сопоставление термодинамического и кинетического подходов к процессам разрушения полимеров показало, что для ПММА и капронового волокна критерий Гриффита σ_G соответствует σ_0, а не $\sigma_к$. Отсюда следует, что σ_G и теория Гриффита не имеют отношения к критерию разрушения и к критическому напряжению $\sigma_к$. Критерий Гриффита скорее является критерием безопасности (как и безопасное напряжение σ_0 в термофлуктуационной теории прочности). Таким образом, кинетический подход дает термофлуктуационный вклад $\tau_ф$ в долговечность и определяет его границы (σ_0, $\sigma_ф$). При $T \to 0$ напряжение $\sigma_ф \to \sigma_к$. Термодинамический подход дает оценку безопасного напряжения в виде порогового напряжения Гриффита σ_G, которое характеризует равновесное состояние (когда процессы разрыва и рекомбинации химических связей равновероятны). Механический подход дает атермический вклад $\tau_к$ в долговечность $\tau = \tau_ф + \tau_к$ и методы расчета концентрации напряжения (или локальных напряжений) в вершинах микротрещин, ответственных за разрушение. При переходе к бездефектным (высокопрочным) материалам, имеющим микронеоднородную структуру и перенапряженные цепи, уравнение долговечности переходит в известное уравнение Журкова.

В главе обсуждены также методы расчета долговечности полимеров при различных временных режимах нагружения по данным долговечности, полученным в режиме $\sigma = \text{const}$, т. е. по уравнениям долговечности, полученным из термофлуктуационной теории. Главным итогом этой главы является объединение в единую теорию трех подходов к прочности: кинетического, механического и термодинамического.

7 РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ПРОЦЕССЫ РАЗРУШЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ

Кинетический подход к проблеме прочности, основателем которого является академик С. Н. Журков, отличается тем, что основное внимание обращается на атомно-молекулярные процессы разрушения и разрушение полимеров рассматривается как конечный результат постепенного термофлуктуационного развития и накопления микроповреждений в нехрупком состоянии или как термофлуктуационный процесс роста микротрещин, вызывающего разрыв, в хрупком состоянии. Основным фактором при этом подходе считается тепловое движение и тепловые флуктуации в полимерах. Выяснение природы термофлуктуационного процесса разрушения является основной задачей физики разрушения, рассмотренной в предыдущих главах. Термофлуктуационный механизм разрыва химических связей в полимерах в наиболее «чистом» виде, не осложненном релаксационными процессами, наблюдается в хрупком состоянии. В переходном и квазихрупком состоянии элементарные акты термофлуктуационного разрыва связей происходят в условиях локального релаксационного процесса вблизи вершины микротрещины. По мере перехода от низкотемпературных областей к высокотемпературным роль молекулярной подвижности и теплового движения в процессах разрушения приобретает все большее значение.

В табл. 7.1 приведена классификация различных механизмов разрушения полимерных стекол, а на рис. 7.1 — соответствующая схема прочностных состояний, построенная по температурной зависимости разрывного напряжения, рассчитанного на разрывное поперечное сечение (истинная прочность). Соответствующие пояснения будут в деталях даны при последующем изложении по мере обсуждения вопроса о влиянии релаксационных переходов на прочность полимера. Кратко поясним схему на рис. 7.1 и данные табл. 7.1.

Схема температурной зависимости приведена для $\sigma_р$ — разрывной прочности при заданной скорости растяжения $\dot{\varepsilon}=\text{const}$ или при заданной долговечности $\tau=\text{const}$. Атермический механизм разрушения, при котором прочность равна критической $\sigma_к$ (область *I*), наблюдается при самых низких температурах,

ТАБЛИЦА 7.1. **Механизмы разрушения и уравнения долговечности некристаллических полимеров в различных физических состояниях**

Механизмы разрушения	Физические состояния полимера	Характерные виды механических потерь	Уравнения долговечности
I. Атермический	Хрупкое вблизи абсолютного нуля	Поверхностные и динамические	(1)
II. Термофлуктуационный	Хрупкое состояние вплоть до температуры хрупкости $T_{хр}$	То же	(2)
III. Термофлуктуационно-релаксационный	Квазихрупкое состояние вплоть до температуры квазихрупкости $T_{кхр}$	Поверхностные и динамические, а также деформационные локальные потери (локальная вынужденная высокоэластическая деформация у вершин микротрещин)	(2)
IV. Релаксационно-локальный (образование трещин «серебра»)	Нехрупкое или вынужденное высокоэластическое состояние вплоть до температуры стеклования $T_с$ (ниже $\sigma_в$)	Поверхностные и динамические, а также деформационные потери при образовании микротяжей в трещине «серебра»	(3)
V. Вязко-локальный (образование надрывов и тяжей)	Высокоэластическое состояние вплоть до температуры пластичности $T_п$ (и выше $T_п$ до температуры текучести $T_т$ при напряжениях ниже $\sigma_п$)	Поверхностные и динамические, а также деформационные потери при расслоении и образовании макротяжей (микровязкость)	(4)

Уравнения долговечности в табл. 7.1:

(1)
$$\tau=\frac{\sigma}{\sigma_К}\arcsin\frac{\sigma_К}{\sigma}; \qquad \sigma\geqslant\sigma_К \text{ (в режиме } \sigma=\text{const)}$$

(2)
$$\tau=A\exp\frac{U_0-v_A\beta\sigma}{kT}; \qquad \sigma_0<\sigma<\sigma_ф$$

$$\tau=\tau_К; \qquad \sigma>\sigma_ф$$

$$A=\frac{2l_0kTe^{-q/k}}{\lambda\nu_0v_A\beta\sigma}$$

$$\sigma_р=\frac{1}{v_A\beta}\left(U_0-2,3kT\lg\frac{\tau}{A}\right) \text{ (в режиме } \tau=\text{const)}$$

$$\sigma_р=\frac{kT}{v_A\beta}\left[2,3\lg\left(A\frac{v_A\beta}{kT}\right)+\frac{U_0}{kT}\right]+\frac{kT}{v_A\beta}\lg(E\dot{\varepsilon}) \text{ (в режиме } \dot{\varepsilon}=\text{const)}$$

(3)
$$\tau=A'\exp\frac{U_0'-\gamma'\sigma}{kT}; \qquad \sigma<\sigma_в \text{ (в режиме } \sigma=\text{const)}$$

эмпирическая формула

(4)
$$\tau=C\sigma^{-b}\exp[U/(kT)]$$

эмпирическая формула

$$\sigma_р=(C/\tau)^{1/b}\exp[U/(bkT)] \text{ (в режиме } \tau=\text{const)}$$

$$\sigma_р=(mCE)^{1/m}\dot{\varepsilon}^{1/m}\exp[U/(mkT)] \text{ (в режиме } \dot{\varepsilon}=\text{const)}$$

$$m=1+b$$

13—1926

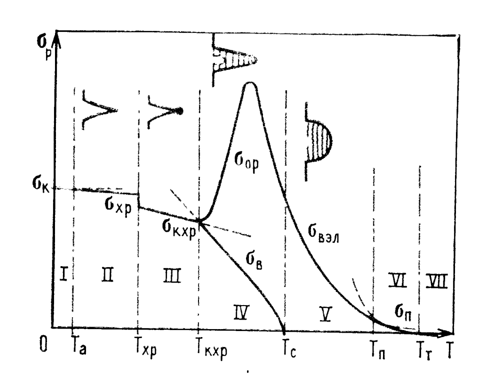


Рис. 7.1. Схема прочностных состояний аморфного полимера (температурная зависимость разрывного напряжения $\sigma_р$).
Области:
I — атермического разрушения;
II — хрупкого разрушения;
III — квазихрупкого разрушения;
IV — вынужденной высокоэластичности;
V — высокоэластичности;
VI — пластичности;
VII — вязкотекучего состояния;
T_a — верхняя температура атермического разрушения; $T_{хр}$, $T_{кхр}$, $T_с$, $T_п$ и $T_т$ — температуры хрупкости, квазихрупкости, стеклования, пластичности и текучести соответственно.

но чем больше скорость деформации или меньше долговечность, тем эта область шире. При скорости деформации, соответствующей скорости звука в твердых полимерах, или долговечности, равной $\tau_к$, область атермического механизма простирается вплоть до температуры стеклования. Разрушение при этом хрупкое. При заданных $\dot{\varepsilon}=\text{const}$ и $\tau=\text{const}$ в общем случае ($\sigma<\sigma_к$) атермический механизм постепенно переходит в термофлуктуационный хрупкий (область *II*), при котором трещины растут при напряжениях, меньших критического. В этой области действие термофлуктуационного механизма почти не осложнено релаксационными процессами. Механические потери, которые здесь наблюдаются, — динамические (второго вида) и поверхностные (третьего вида) — не имеют релаксационной природы. В вершине трещины, ответственной за разрушение, возникают практически только упругие деформации. Но при переходе через температуру хрупкости $T_{хр}$, зависящую от скорости деформации (при $\dot{\varepsilon}\longrightarrow\infty$ и $T_{хр}\longrightarrow\infty$), в микрообластях перенапряжений у вершины трещины происходит локальная вынужденная высокоэластическая деформация, связанная с одним из релаксационных процессов в полимерах. В области *III*, таким образом, термофлуктуационный механизм осложнен локальным релаксационным процессом.

По мере перехода к более высоким температурам сначала этот релаксационный процесс приводит к развитию высокоэластических деформаций в местах концентрации напряжений, главным образом, у вершин микротрещин (термофлуктуационно-релаксационный механизм), а затем — к образованию трещин «серебра», стенки которых связаны между собой микротяжами (релаксационный локальный механизм разрушения). Выше температуры стеклования в высокоэластическом состоянии релаксационные процессы становятся господствующими, и механизмы разрушения резко изменяются (проявляется вязкоупругий механизм разрушения, см. табл. 7.1). В местах концентрации напряжений развивается локальное вязкое течение,

которое приводит к образованию так называемых «надрывов», являющихся аналогами трещин в хрупком состоянии.

На схеме прочностных состояний (см. рис. 7.1) указаны предполагаемые области действия различных механизмов разрушения некристаллических полимеров, а также область «пластического» состояния, лежащая между температурами пластичности $T_п$ и текучести $T_т$. Механизмы разрушения и теория долговечности для областей *I*, *II* и *III* были подробно обсуждены в предыдущих главах. В этой главе будет более детально рассмотрено влияние релаксационных переходов на прочность в хрупком и квазихрупком состояниях. Основное же содержание главы — разрушение полимеров при высоких температурах, когда долговечность в основном определяется релаксационными процессами.

7.1. Релаксационные переходы в полимерах

Релаксационные явления в значительной степени определяют протекание физических и химических процессов в полимерах [7.1—7.9]. Полимеры — сложные многоуровневые системы, состоящие из структурных элементов (кинетических единиц) различной природы (атомов, боковых и концевых групп, звеньев макромолекул, свободных и связанных сегментов, элементов надсегментальной и надмолекулярной структуры, физических и химических узлов сетки, частиц наполнителя и т. д.). Это приводит к большому разнообразию форм молекулярной подвижности и соответствующих им релаксационных процессов, которые наблюдаются при действии на полимер механических, электрических или магнитных полей. При этом наиболее универсальным воздействием, позволяющим получить полную информацию о молекулярной подвижности и процессах релаксации в полимерах, является механическое воздействие. Электрические и магнитные поля могут вызвать не все релаксационные переходы, так как электрическое поле действует только на элементы, обладающие дипольным моментом, а магнитное поле — на элементы, обладающие магнитным моментом.

Релаксационные процессы (переходы) связаны с различными формами теплового движения в полимере, характеризуемого спектром молекулярной подвижности структурных элементов. Этому спектру соответствуют дискретные τ_1, τ_2, ..., τ_n и непрерывные $H(\tau)$ спектры времен релаксации (рис. 7.2). Дискретному спектру τ_i соответствует n релаксационных переходов, проявляющихся в виде максимумов на непрерывном спектре $H(\tau)$. Максимумы на спектре внутреннего трения $\varkappa(T)$ соответствуют дискретному спектру температур T_i релаксационных переходов ($i=1, 2, ..., n$) (рис. 7.3).

Из температурных зависимостей τ_i и частотных зависимостей T_i можно получить сведения о размерах кинетических еди-

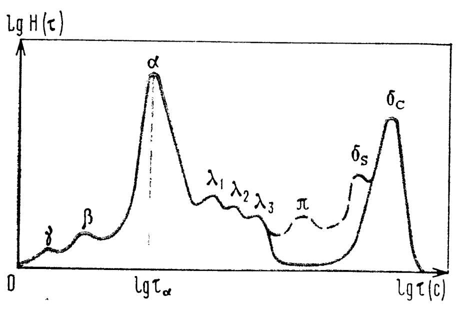


Рис. 7.2. Типичный релаксационный спектр (при T=const) линейного полимера (сплошная кривая). Пояснения в тексте.

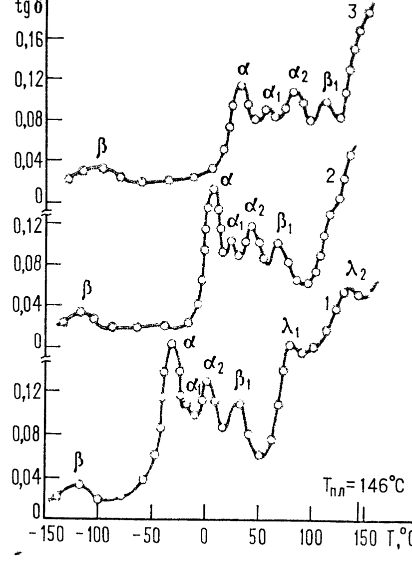


Рис. 7.3. Спектры внутреннего трения (tg δ — тангенс угла механических потерь) ПЭВП с температурой плавления 146 °С при различных частотах [5.48, 7.12]:

1 — 2 Гц; *2* — 100; *3* — 1000 Гц.

ниц, участвующих в каждом релаксационном процессе, и особенностях их внутреннего строения, а также сведения об энергиях активации процессов, зависящих от характера взаимодействия кинетических единиц и прочности их сцепления. В связи с этим релаксационная спектрометрия [7.1, 7.2] выступает как структурный метод, позволяющий выявить все возможные релаксационные переходы, характерные для данного полимерного материала, и выяснить их природу, т. е. природу структурных элементов, участвующих в переходе. Поскольку дискретный спектр времен релаксации дает информацию о вязкоупругих свойствах полимера, релаксационная спектрометрия является основой для методов прогнозирования.

Релаксационным процессам соответствуют максимумы как на спектрах внутреннего трения $\varkappa(T)$ или $\varkappa(\omega)$, так и на спектрах времен релаксации $H(\tau)$. Эти спектры могут быть получены как квазистатическими методами (релаксация напряжения), так и динамическими методами (механические потери, диэлектрические потери и т. д.).

Максимумы на релаксационных спектрах (см. рис. 7.2) соответствуют временам релаксации дискретного спектра τ_i при заданной температуре T=const, а максимумы на спектрах внутреннего трения (см. рис. 7.3) соответствуют дискретным температурам релаксационных переходов T_i при заданной час-

тоте деформации ω=const или дискретным частотам переходов ω_i при заданной температуре T=const. По частотным зависимостям температур T_i и температурным зависимостям частот ω_i могут быть рассчитаны времена релаксации τ_i. В целом дискретный спектр времен релаксации характеризуется временами $\tau_1, \tau_2, ..., \tau_n$ и вкладами $E_1, E_2, ..., E_n$ отдельных релаксационных процессов. При этом доля каждого вклада не зависит от температуры.

Каждое дискретное время, характеризующее данный релаксационный переход, зависит от температуры по известному уравнению Больцмана — Аррениуса:

$$\tau_i = B_i \exp(U_i/kT) \tag{7.1}$$

где U_i — энергия активации i-того процесса, зависящая от сил взаимодействия кинетических единиц, а B_i — коэффициент, зависящий от их размеров.

Энергии активации различны для разных релаксационных переходов, но практически для всех наблюдаемых релаксационных процессов не зависят от температуры в пределах точности измерений, за исключением α-процесса (стеклование).

Экспериментальные данные по дискретному релаксационному спектру могут быть представлены в координатах $\lg\tau_i$—$^1/_T$ в виде семейства прямых, как это следует из уравнения (7.1). Тогда из наклонов прямых находятся U_i, а из отрезков, отсекаемых на оси $1/T=0$, — коэффициент B_i. Независимым методом эти постоянные можно определить из данных спектра внутреннего трения (динамический метод) по зависимости температуры перехода T_i от частоты деформации $\omega=2\pi\nu$, где ν — линейная частота. Так, температуре перехода соответствует известное условие

$$\omega\tau_i = 2\pi\nu\tau_i = C \tag{7.2}$$

где C — безразмерная константа; $C\approx1$ для мелкомасштабных движений (атомы, группы атомов в γ-, β- и δ-процессах) и $C\approx10$ для сегментов и более крупных кинетических единиц [7.1].

Учитывая (7.1), получим:

$$\frac{1}{T_i} = \frac{2,3k}{U_i}\lg\frac{C}{2\pi B_i} - \frac{2,3k}{U_i}\lg\nu \tag{7.3}$$

Отложив экспериментальные данные в координатах $1/T_i$—$\lg\nu$, находят значения U_i и B_i, а затем вычисляют τ_i по уравнению (7.1). Только в том случае, когда оба метода дают совпадающие результаты по числу релаксационных переходов n и по величинам τ_i, полученный дискретный спектр релаксационных переходов считается надежным и отражающим структурные особенности полимера.

Релаксационным переходам в полимерах посвящено много обстоятельных исследований, результаты которых суммированы в монографиях [7.1, 7.3—7.11]. Работы последних лет [5.48, 5.84, 7.1, 7.2, 7.12—7.15] привели к четкой классификации ре-

лаксационных переходов в аморфных и кристаллических полимерах. Все релаксационные переходы можно разбить на несколько групп, каждая из которых характеризуется молекулярной подвижностью одного и того же структурного элемента.

К первой группе относятся мелкомасштабные релаксационные процессы, связанные с подвижностью боковых привесков в макромолекулах (γ-группа). Потеря подвижности (колебательно-вращательных движений) этих кинетических единиц происходит при низких температурах (обычно ниже 200 К). Энергия активации мала (10—20 кДж/моль), а коэффициент B_i в уравнении (7.1) примерно равен 10^{-13} с. Разные по структуре и размерам боковые группы в линейных полимерах отвечают γ_1-, γ_2-релаксационным переходам и т. д. Эти переходы обнаруживаются по механическим и диэлектрическим потерям при высоких частотах, так как времена релаксации τ_i для этих процессов малы (10^{-9}—10^{-10} с при 300 К), а частоты, согласно соотношению (7.2), велики ($c=1$ и $\nu \approx 10^9$ Гц). По терминологии, принятой для диэлектрической релаксации в полимерах [5.84], процессы этой группы называются дипольно-групповыми γ-процессами.

Ко второй группе относятся мелкомасштабные процессы, связанные с подвижностью малых участков полимерной цепи — звеньев (β-группа). Процессы этой группы протекают в аморфной фазе полимера, находящегося в стеклообразном состоянии, когда сегментальная подвижность еще заморожена. На рис. 7.3 виден β-переход для полиэтилена ($T_\beta = -146\,°C$) при $\nu = 1$ Гц. С точки зрения реакции на действие электрических переменных полей (диэлектрическая релаксация), β-процесс — это локальное движение полярных групп, связанное с изгибными колебаниями малых групп в основной цепи (дипольно-групповые β-процессы). Для полиэтилена $B_i = 1{,}6 \cdot 10^{-13}$ с, $U_i = 30$ кДж/моль [5.48, 7.12] и процесс связывается с подвижностью групп CH_2 в цепи полиэтилена. Так как $B_i \sim v_i$ — объему кинетической единицы, то для ПЭ $v_i \approx (2 \div 4) \cdot 10^{-20}$ мм³. Для разных полимеров B_i различаются мало, но энергии активации могут принимать значения до 80 кДж/моль.

Таким образом, процессы γ- и β-групп относятся к мелкомасштабным релаксационным процессам. Если полимерная цепь имеет боковые группы одного типа, то наблюдается один γ-процесс, если двух типов, то два γ-процесса. Для аморфного гомополимера наблюдается один β-переход, а для блок-сополимера — два перехода. В кристаллических полимерах одна и та же кинетическая единица находится в разных структурных условиях. Например, группы CH_2 по-разному проявляют свою тепловую подвижность в аморфной и кристаллической фазах полиэтилена. Соответственно наблюдаются β- и β_1-переходы (см. рис. 7.3). Для обоих переходов одинаковы коэффициенты $B_i = 1{,}6 \cdot 10^{-13}$ с, но различны энергии активации (30 и 68 кДж/моль).

К третьей группе относятся α-переходы, кинетической единицей которых является сегмент с $B_i = 5 \cdot 10^{-12}$ с для гибкоцепных полимеров. Это значение B_i соответствует объему сегмента $v_i \approx 10^{-18}$ мм³. В аморфных полимерах наблюдается один α-переход (см. рис. 7.2), ответственный за стеклование полимера; если полимер наполнен активным наполнителем, то появляется еще один — α'-процесс с тем же значением B_i, но с энергией активации большей, чем для α-процесса. Например, для изопренового эластомера СКИ-3 при 300К $U_\alpha = 33$ кДж/моль, а $U_{\alpha'} = 62 \div 67$ кДж/моль в зависимости от типа наполнителя; для бутадиенстирольного эластомера СКС-30 АРКМ-15 при 300К $U_\alpha = 34$ кДж/моль, а $U_{\alpha'} = 71$ кДж/моль.

В кристаллическом полимере (полиэтилене) обнаруживаются кроме α-перехода еще два перехода — α_1 и α_2 (см. рис. 7.3) — с тем же значением $B_i = 5 \cdot 10^{-12}$ с. Это указывает на то, что α_1- и α_2-переходы также связаны с сегментальной подвижностью, но сегмент находится в других структурных условиях. Основной α-переход ответственен за стеклование аморфной фазы полимера. Для ПЭ $U_\alpha = 51{,}5$ кДж/моль и характеризует сегментальную подвижность в аморфной фазе полимера. Переходы α_1 и α_2 с $U_{\alpha_1} = 54{,}5$ кДж/моль и $U_{\alpha_2} = 59$ кДж/моль связаны с сегментальной подвижностью в переходных аморфно-кристаллических межфазных слоях и в аморфных участках лучей сферолитов. В кристаллической фазе сегментальная подвижность не проявляется ($U_\alpha = \infty$). Для некристаллических гибкоцепных полимеров (эластомеров, пластмасс) характерные значения $U_\alpha = 30 \div 50$ кДж/моль, а времена релаксации $\tau_\alpha = 10^{-6} \div 10^{-3}$ с при 300 К.

В переменных электрических полях наблюдаются аналогичные механическим диэлектрические дипольно-сегментальные потери, природа которых та же — сегментальная подвижность. В полимерных стеклах сегментальная подвижность играет важную роль, так как является причиной многих явлений (стеклование, вынужденная высокоэластичность, ползучесть, квазихрупкое разрушение, трещины «серебра» и т. д.). В кристаллических полимерах сегменты могут находиться в трех различных состояниях, а в наполненном аморфном полимере — в двух состояниях, что приводит к мультиплетности релаксационных спектров α-процесса релаксации. Основным при этом остается α-процесс, ответственный за стеклование. Его вклад, как можно судить по высоте максимумов на спектрах, существенно больше, чем остальных процессов этой группы.

К четвертой группе относятся λ-процессы релаксации, наблюдаемые выше T_c в зоне высокоэластического плато [7.1, 7.12—7.15]. Наблюдается как минимум три процесса: λ_1, λ_2, λ_3, но в сополимерах их может быть больше. Эти переходы обычно выражены слабо по сравнению с α-переходом и характеризуются тем, что коэффициенты B_i относительно велики (10^{-8}—10^{-5} с) — превышают $B_i = 5 \cdot 10^{-12}$ с для сегментов на 3—6 по-

рядков. При этом λ_i-процессы имеют одну и ту же энергию активации, совпадающую с энергией активации вязкого течения полимера, но различные B_i. Большие значения B_i указывают на то, что эти процессы связаны с подвижностью крупных структурных элементов, характерных для надсегментальных и надмолекулярных микроструктур, имеющих вид упорядоченных микрообластей (структурных объемных микроблоков, кластеров).

В связи с этим структуру аморфных полимеров [7.1] (полимерных стекол и эластомеров) можно представить состоящей из двух структурных частей: неупорядоченной части, включающей свободные сегменты и цепи (их подвижность проявляется в α-процессах), и упорядоченной части, распространенной по всему объему в виде упорядоченных микрообластей флуктуационного происхождения (структурных микроблоков глобулярного, складчатого и мицеллярного типов различных линейных размеров — от 10 до 100 нм).

Структурные микроблоки играют роль физических узлов молекулярной сетки, имеющих различные, относительно большие времена жизни, которые соответствуют дискретным временам λ_i-процессов релаксации ($\tau_i=10^2 \div 10^{+4}$ с при 300 К и $U_\lambda=30 \div 50$ кДж/моль для различных линейных полимеров и объемом λ-микрообластей 10^{-14}—10^{-15} мм^3). Относительно низкие для структурных микроблоков, включающих тысячи и десятки тысяч «связанных» сегментов, значения U_λ объясняются тем, что распад и образование таких упорядоченных микрообластей происходит посегментально путем отрыва и прилипания отдельных сегментов, аналогично испарению и конденсации капли жидкости, происходящим путем отрыва и прилипания отдельных молекул.

Процессы λ-релаксации ответственны за медленные релаксационные процессы в высокоэластическом состоянии, к которым обычно относят ползучесть, медленную стадию релаксации напряжения и вязкое течение, а процесс α-релаксации в этой же температурной области ответственен за быстрые релаксационные процессы. Во всех этих процессах, а также в процессе вытяжки и ориентации, основную роль играет релаксация физических узлов молекулярной сетки.

Существование в полимерных стеклах молекулярной сетки и физических узлов отмечалось уже в одной из первых работ Кувшинского и Сидоровича [7.16] в этом направлении. Авторы обнаружили, что температурная область вязкотекучести на термомеханической кривой ПС и ПММА (выше температуры текучести) в действительности таковой не является, и образцы после разгрузки полностью возвращаются к исходной длине. Это явление может быть понято, если допустить существование разных типов физических узлов. Подъем термомеханической кривой в конце плато объясняется распадом части наиболее слабых физических узлов при сохранении более прочных, кото-

рые препятствуют накоплению необратимой деформации. В серии работ Шишкина [7.17, 7.18] и Кувшинского с сотр. [7.19, 7.20] доказано, что линейные полимеры в некристаллическом состоянии представляют собой молекулярную сетку, узлы которой состоят из упорядоченной части полимера. Работы Сидоровича и Надежина [4.54, 4.55, 7.21] показали, что в полистироле упорядоченная часть структуры, по-видимому, занимает примерно 10% объема полимера.

Как будет показано далее, λ-процессы релаксации ответственны за механизм разрушения эластомеров. В полярных полимерах природа физических узлов молекулярной сетки может быть иной. Например, в бутадиен-нитрильных эластомерах между λ- и δ-процессами обнаруживается π-процесс релаксации (см. рис. 7.2) [7.1], связанный с распадом и рекомбинацией локальных физических поперечных связей, обусловленных диполь-дипольным взаимодействием между полимерными цепями CN···NC. Температура перехода этого процесса $T_\pi=90$ °C, энергия активации 90 кДж/моль, $B_i=10^{-10}$ с.

Пятая группа релаксационных переходов, следовательно, связана с подвижностью диполь-дипольных поперечных связей в полимерах*.

Как следует из предыдущих глав, в твердых полимерах разрушение во многих случаях является следствием термофлуктуационного разрыва химических связей. Возникает вопрос, как связаны между собой процессы разрушения и релаксационные процессы в полимерах. Обратимся к химическому процессу релаксации (δ-процесс). На релаксационном спектре (см. рис. 7.2) представлен δ_C-процесс — процесс химической релаксации, связанный с распадом связей С—С. Сразу отметим, что указанный релаксационный спектр получен из изотерм релаксации напряжения при малых деформациях и напряжениях, далеких от разрывных [7.1, 7.13—7.15]. Поэтому энергия активации U_{δ_C} должна быть близка к энергии активации процесса разрушения U_0 (при $\sigma \to 0$) и энергии термодеструкции E_D (см. гл. 5).

Дискретный спектр сшитого бутадиенметилстирольного эластомера СКМС-30 (рис. 7.4) показывает, что вклад в релаксацию напряжения δ-процесса очень велик по сравнению с вкладом λ-процессов, число которых больше трех благодаря микроблочному строению цепей сополимеров. Для этого эла-

---

* *В полимерах, в которых имеются поперечные связи типа водородных, обнаруживается аналогичный π-процессу релаксационный переход, но при более высоких температурах. Так, по данным [5.43], в сополимере стирола и метакриловой кислоты между полимерными цепями возникают локальные поперечные водородные связи, образующие молекулярную сетку, существующую в сополимере выше $T_c=100$ °C. При 180 °C водородные связи распадаются, в связи с чем при этой температуре должен наблюдаться релаксационный процесс, аналогичный π-переходу.*

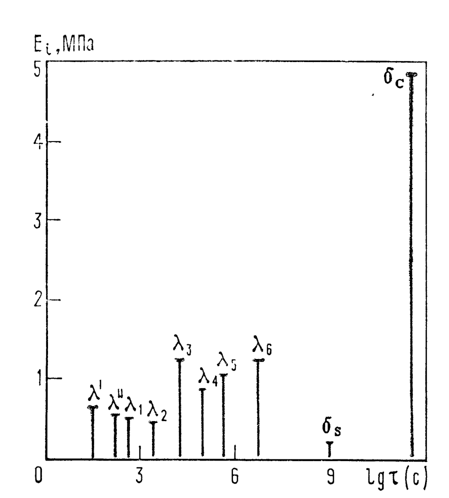


Рис. 7.4. Дискретный спектр сшитого эластомера СКМС-30 при 20 °C (E_i — вклады отдельных релаксационных процессов в общий процесс релаксации напряжения). Пояснения в тексте.

стомера энергия активации $U_{\delta_C}=143$ кДж/моль, а коэффициент $B_i=3{,}2\cdot10^{-14}$ с. Столь малое значение B_i, меньшее, чем для γ- и β-процессов, свидетельствует о том, что этот процесс является мелкомасштабным. Как отмечалось в гл. 6, период колебаний атомов углерода в связях C—C, по данным ИКС [6.18—6.20], $\tau_0\approx3{,}0\div3{,}3\cdot10^{-14}$ с, что совпадает с значением B_i. А так как в формуле (7.1) B_i имеет смысл периода колебания, то тем самым доказано, что кинетической единицей в δ_C-процессе является атом углерода в полимерной цепи.

По данным масс-спектрометрического термического анализа (МТА) для СКМС-30 (см. табл. 5.4), энергия активации термодеструкции связей C—C на первой стадии $E_D^{(1)}=130\div\div142$ кДж/моль, что близко к энергии активации δ_C-процесса релаксации. В табл. 5.4 приводились также данные МТА для ПММА: $E_D^{(1)}=125\div134$ кДж/моль, а энергия активации разрушения $U_0=134$ кДж/моль. Итак, можно сказать, что энергии активации трех процессов: химической релаксации, термической деструкции и процесса разрушения (при $\sigma\longrightarrow0$) совпадают.

Для эластомера СКМС-30, сшитого серой, возникает дополнительный процесс химической релаксации δ_S (см. рис. 7.2) с небольшим вкладом (см. рис. 7.4). Коэффициент $B_i==6{,}6\cdot10^{-14}$ с, а энергия активации $U_{\delta_S}=126$ кДж/моль. Суть этого процесса, впервые изученного Тобольским [7.3, 7.4], состоит в непрерывной перестройке сетки путем разрыва и рекомбинации поперечных связей S—S (обменная реакция). По данным ИКС, волновое число для связей S—S равно 400 $см^{-1}$, что соответствует периоду колебаний атомов $\tau_0=8{,}3\cdot10^{-14}$ с.

К шестой группе релаксационных переходов, таким образом, относятся химические процессы релаксации.

7.2. Влияние релаксационных процессов на прочность в хрупком и квазихрупком состояниях

Ниже температуры механического стеклования T_α (температуры релаксационного α-процесса) в полимерных стеклах и эластомерах наблюдаются γ- и β-переходы. Температура хрупкости $T_{хр}$ связана с проявлением сегментальной подвижности в микрообласти, примыкающей к вершине микротрещины. Сегментальная подвижность возникает под действием локального напряжения σ*, т. е. имеет место вынужденная высокоэластичность в области перенапряжения. При низких температурах предел вынужденной высокоэластичности $\sigma_в$ выше σ* (рис. 7.5), и сегментальная подвижность заморожена. Но при повышении температуры $\sigma_в$ снижается, достигая при некоторой температуре $T_{хр}$ локального напряжения σ*. Поэтому при $T_{хр}$ и выше (вплоть до $T_{кхр}$) в области перенапряжения в вершине микротрещины происходит высокоэластическая деформация, снижающая коэффициент концентрации напряжений и обеспечивающая переход от группового к индивидуальному термофлуктуационному разрыву связей. По сути дела при $T_{хр}$ в микрообласти перенапряжения наиболее опасной микротрещины наблюдается α-процесс релаксации с T_α, смещенной под действием напряжения к $T_{хр}$. В последующем будем называть такой α-процесс вынужденным, его температура $T_в\longrightarrow T_\alpha$ при $\sigma\longrightarrow0$.

Джонсон и Рэдон [7.22] исследовали связь прочности с γ- и β-переходами в ПММА. Под γ-переходом понимали мелкомасштабное движение метильных групп CH_3, а под β-переходом — эфирных групп $COOCH_3$ (вероятней всего, мелкомасштабное движение звена цепи ПММА вместе с эфирной группой). Авторы проводили испытания на разрыв образцов-полосок длиной $H=20{,}3$ см, шириной $L=5{,}1$ см и толщиной 0,63 см с краевым разрезом $l_0=1$ см (длинная трещина) при различных скоростях растяжения в квазистатических и ударных режимах.

По разрывной прочности $\sigma_р$ рассчитывали критическое значение коэффициента интенсивности напряжения:

$$K_{Ic}=c\sigma_р\sqrt{l_0} \quad (7.4)$$

Так как l_0 задана, то K_{Ic} — пропорционален разрывному напряжению $\sigma_р$. Как следует из рис. 7.6, в области низких температур, где прочность практически не зависит от температуры (атермический механизм разрушения), при температуре γ-перехода (—193 °C) наблюдается максимум прочности при скорости растяжения 0,21 мм/с, что эквивалентно долговечности τ=10 с; при таком же значении времени релаксации определяли температуру γ-перехода.

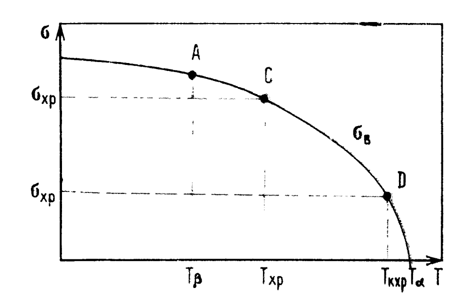
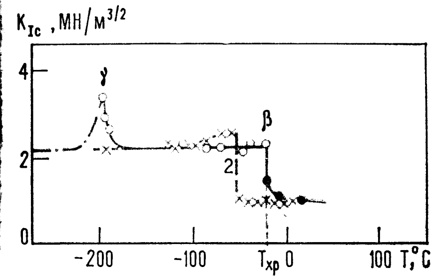


Рис. 7.5. Схема, поясняющая определение температуры хрупкости полимерного стекла в случае $T_{хр} > T_{\beta}$ ($\sigma_в$ — предел вынужденной высокоэластичности, $\sigma_{хр}{}^*$ — перенапряжение в вершине трещины, σ — приложенное растягивающее напряжение, T_{α} — температура α-перехода при $\sigma=0$).

Качественная трактовка этого явления в рамках механизма атермического разрушения следует из того, что при температуре перехода наблюдается максимум механических потерь. Так как при этом для разрушения требуется максимальная энергия, то максимуму потерь соответствует и максимальное разрывное напряжение. При увеличении скорости растяжения до $5{,}2 \cdot 10^3$ мм/с температура перехода и максимум потерь смещаются до —80 °С. При более высоких температурах (но ниже 0 °С) наблюдается скачок прочности при переходе из хрупкого в квазихрупкое состояние. Температура перехода $T_{хр}$ зависит от скорости растяжения. Для скорости $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ мм/с время до разрыва (долговечность) равно 10^3 с, а для скорости 0,21 мм/с — 10 с. Соответствующие этим значениям времена релаксации β-процесса дают температуры перехода T_{β}, совпадающие со значениями $T_{хр}$.

Этот результат можно объяснить следующим образом. Для полимеров встречаются два случая. В первом (см. рис. 7.5) T_{β} лежит ниже $T_{хр}$, во втором (рис. 7.7) предполагаемая температура хрупкости (точка *С*) должна находиться ниже T_{β}. Но ниже T_{β} проявление α-процесса исключено, так как мелкомасштабное движение заморожено, а следовательно, заморожена и сегментальная подвижность. Последняя может проявиться только при температуре перехода T_{β} (точка *А*). В этом случае, который, по-видимому, и реализуется у ПММА, $T_{хр} = T_{\beta}$.

Для сравнения обсуждаемых результатов (см. рис. 7.6) с другими данными примем за базовые значения скорость растяжения 0,21 мм/с и соответствующей долговечность $\tau = 10$ с (кривая *1*). Температура хрупкости равна —20 °С. Сравним этот результат с данными Песчанской и Степанова [5.13], представленными на рис. 7.8, где приведены температурные зависимости прочности при $\tau = 10$ с и остаточной деформации ПММА после разрыва. Из температурной зависимости прочности следует, что при $T_{хр} = -25$ °С наблюдается не скачок, а перелом на кривой. Это можно понять, если обратиться к рис. 6.16. Кривая *4* соответствует хрупкому разрушению, кривая *1* — квазихрупкому разрушению при 20 °С. При температуре —25 °С кривая *1* повернется по часовой стрелке вправо вокруг полюса (точка *С*) и при $\tau = 10$ с пересечется с кривой *4*.



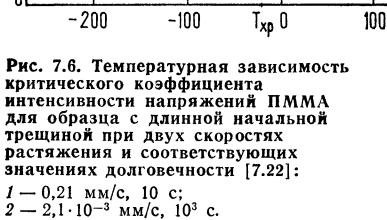


Рис. 7.6. Температурная зависимость критического коэффициента интенсивности напряжений ПММА для образца с длинной начальной трещиной при двух скоростях растяжения и соответствующих значениях долговечности [7.22]:
1 — 0,21 мм/с, 10 с;
2 — $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ мм/с, 10^3 с.

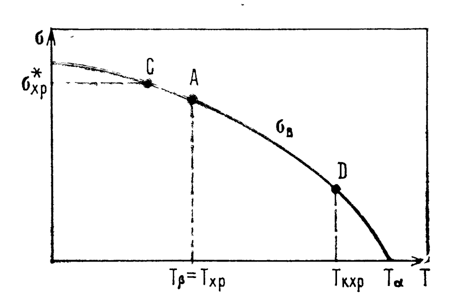
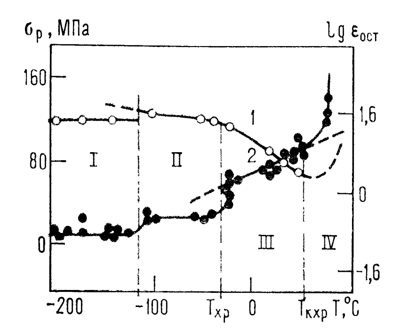


Рис. 7.7. Схема, поясняющая определение температуры хрупкости в случае $T_{хр} = T_{\beta}$ ($\sigma_в$, $\sigma_{хр}$ и σ — см. рис. 7.5).

Скачка прочности поэтому при температуре $T = -25$ °С, соответствующей $T_{хр}$, не будет. При $\tau > 10$ с для образца ПММА, исследованного в работе [5.13], скачок будет, и тем больший, чем больше τ. При $\tau < 10$ с также будет скачок, но противоположного знака. Очевидно, скачок появляется при $\tau = 10$ с для образцов, исследованных в работе [7.22]. Те же данные [5.13] для $\sigma = 110$ МПа на зависимости $\lg\tau - T$ и на зависимости $\sigma - T$ при $\tau = 10^2$ с (см. рис. 5.15) дают скачок при температуре хрупкости $T_{хр} = -29$ °С.

С уменьшением частоты деформации релаксационный переход смещается к низким температурам. Аналогично этому при увеличении долговечности τ температура $T_{хр}$ смещается к низким температурам. Этим объясняется то, что на рис. 5.15 $T_{хр}$ ниже, чем на рис. 7.6 и рис. 7.8, где $\tau = 10$ с. При прямых измерениях долговечности Каримова и Цоя для пленок ПММА толщиной 20 мкм при $\sigma = 60$ МПА также появляются скачки долговечности (рис. 7.9) при $T_{хр} = -20$ °С и $T_{кхр} = 50$ °С. Скачки и изломы наблюдаются и на других кривых долговечности при переходе от квазихрупкого к хрупкому разрушению [5.13, 7.23, 7.24]. В работе Зайцева и Разумовской [7.25] предложена теория изломов и скачков на кривых долговечности, построенная с учетом образования и исчезновения ослабленных связей в напряженных полимерных цепях в результате термофлуктуационного возникновения и исчезновения неоднородностей в молекулярном окружении напряженной цепи.

Долль [6.38] наблюдал у ПММА скачок скорости роста трещины от 300 до 400 м/с, сопровождающийся переходом поверхности разрыва от гладкой к шероховатой. Вероятно, это связано с γ-переходом, который при такой большой скорости может происходить при температуре около 20 °С. В статье



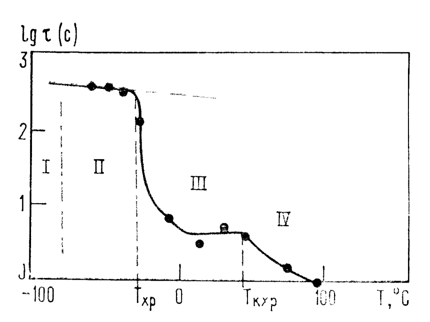


Рис. 7.8. Температурные зависимости прочности при $\tau=10$ с (кривая 1) и остаточной деформации ПММА (кривая 2) [5.13]:

I и *II* — области хрупкого разрушения; *III* — область квазихрупкого разрушения; *IV* — область «пластического» разрушения.

Рис. 7.9. Температурная зависимость долговечности пленки ПММА толщиной 20 мкм при растягивающем напряжении $\sigma=60$ МПа. Область *I—IV* — см. рис. 7.8.

Берштейна и др. [7.26] приводятся данные для температуры β-перехода ПММА, определенной по спектру внутреннего трения. При $\nu=1$ Гц температура перехода $T_\beta=10—20$ °С. В работе [7.22] β-переход охарактеризован значениями $B_i=10^{-13}$ с и $U_\beta=71$ кДж/моль. По уравнению (7.3), $T_\beta=33$ °С при $\nu=1$ Гц, что близко к данным Берштейна. Там же [7.22] γ-переход характеризуется значениями $B_i=3\cdot10^{-9}$ с и $U_\gamma=15$ кДж/моль при $\nu=1$ Гц и $T_\gamma=—173$ °С.

7.3. Релаксационная трактовка перехода из хрупкого в квазихрупкое состояние

В разд. 5.6 рассматривался переход ПММА из хрупкого в квазихрупкое состояние по данным [5.13]. В предыдущем разделе по различным данным получены сходные результаты относительно $T_{хр}=—20$ °С при $\tau=10$ с и $T_{хр}=—29$ °С при $\tau=10^2$ с. Ниже $T_{хр}$ энергия активации $U_0=750$ кДж/моль и $\gamma=9{,}1\cdot10^{-18}$ мм³, выше $T_{хр}$ — энергия активации $U_0=134$ кДж/моль и $\gamma=1{,}08\cdot10^{-18}$ мм³. Коэффициент концентрации напряжений β при переходе через $T_{хр}$ делает скачок от 63 до 22,5. Ниже рассмотрена схема перехода из хрупкого в квазихрупкое состояние, предложенная автором [7.27].

Можно предположить, что причина снижения концентрации напряжений заключается в том, что при переходе через температуру хрупкости в областях перенапряжений происходит вынужденная высокоэластическая деформация, которая аналогично пластической деформации в металлах снижает коэффициент концентрации напряжений. Одновременно с этим приобретают подвижность отдельные полимерные цепи, как в процессах высокоэластической деформации, и становится возможным независимый разрыв отдельных полимерных цепей. При этом долговечность и прочность полимера значительно снижаются по сравнению с хрупкой прочностью (см. рис. 5.15).

Выше температуры хрупкости в области квазихрупкого разрушения вплоть до 50 °С деформационное размягчение полимера, являющееся следствием релаксационной природы его деформации, еще достаточно не развито, и основным механизмом разрушения остается термофлуктуационный механизм. Релаксационные процессы, хотя и выполняют важную функцию, снижая концентрацию напряжений и уменьшая флуктуационный объем, однако не изменяют термофлуктуационной природы разрушения полимера, характерной для низких температур. Выше 50 °С вплоть до температуры стеклования (100 °С), вероятно, относительно большую роль в механизме разрушения начинает играть релаксационный процесс деформационного микрорасслоения, и существенный вклад в долговечность дают трещины «серебра», а также ориентация полимера под нагрузкой. В настоящее время отсутствуют более подробные экспериментальные данные в этой третьей температурной области. Поэтому дальнейшее обсуждение роли релаксационных процессов в разрушении полимера имеет смысл провести только для температурной области ПММА от $T_{хр}=—29$ °С до 50 °С.

Так как переход к квазихрупкому разрушению связан с релаксационным процессом — вынужденной высокоэластической деформацией, локализованной в микрообластях в вершинах микротрещин, то для анализа механизма разрушения полимера при высоких температурах следует обратиться к уравнению Александрова — Гуревича [3.24]. Это уравнение выражает зависимость времени релаксации τ_R высокоэластической деформации от напряжения:

$$\tau_R=\tau_0\exp\frac{U^R-a\sigma}{kT} \qquad (7.5)$$

где U^R — энергия активации релаксационного процесса; a — объем сегмента полимерной цепи (кинетической единицы релаксационного процесса); τ_0 — постоянная, равная $5\cdot10^{-12}$ с.

По форме это уравнение аналогично уравнению долговечности, но имеет другой физический смысл. Долговечность τ — величина макроскопическая, тогда как время релаксации τ_R — величина, характеризующая микропроцесс.

Если учесть, согласно [7.28], температурную зависимость энергии активации в виде соотношения $U^R=U_0^R—a_0T$, где a_0 — 0,36 кДж/(моль·К), то уравнение (7.5) примет следующий вид:

$$\tau_R=B_0\exp\frac{U_0^R-a\sigma}{kT} \qquad (7.6)$$

где

$$B_0=\tau_0\exp(—a_0/k) \qquad (7.7)$$

(для ПММА $B_0\approx10^{-22}$ с).

Согласно [3.25], для ПММА постоянная $a=1{,}1\cdot10^{-18}$ мм^3, что практически совпадает с $\gamma=v_A\beta=1{,}08\cdot10^{-18}$ мм^3 в уравнении долговечности (6.19) выше температуры хрупкости. Это совпадение скорее случайное, чем закономерное.

Ранее было высказано предположение, что при температуре хрупкости и выше у вершин микротрещин происходит вынужденная высокоэластическая микродеформация. Согласно флуктуационной теории прочности, формулу (6.7) можно записать в виде:

$$v_s=\lambda\nu_0 e^{q/k}\exp\left[-\frac{U_0-v_A\beta(l_0)\sigma}{kT}\right] \tag{7.8}$$

Здесь v_s — стартовая скорость микротрещины (скорость в начале ее роста под нагрузкой) в хрупком состоянии.

Обозначим время, необходимое для продвижения микротрещины за одну флуктуацию, начиная с момента приложения нагрузки, через τ_s:

$$\tau_s=\lambda/v_s \tag{7.9}$$

Если время τ_s меньше времени релаксации τ_R, то в вершине микротрещины вынужденная высокоэластическая деформация не будет наблюдаться ни в начале, ни в конце роста трещины, так как скорость роста трещины v равна стартовой v_s только вначале, а затем она возрастает и соответствующее время продвижения микротрещины за каждую флуктуацию будет меньше, чем τ_s. Если время τ_s больше τ_R, то в вершине микротрещины вначале будет развиваться высокоэластическая деформация, а затем происходить разрыв полимерных цепей. Отсюда следует, что температура хрупкости, характеризующая переход к квазихрупкому состоянию полимера, примерно соответствует условию

$$\tau_s=\tau_R \tag{7.10}$$

Численный расчет температуры хрупкости $T_{хр}$ ПММА затруднителен, так как нет данных о долговечности и пределе вынужденной высокоэластичности, полученных на одном и том же образце.

7.4. Скорость роста трещины в квазихрупком состоянии

В хрупком состоянии, где релаксационные процессы слабо выражены, скорость роста трещины по мере ее продвижения в глубь образца увеличивается, начиная со стартовой скорости v_s, по дробной экспоненте примерно так, как это изображено

на рис. 6.15. Аналитический вид этой зависимости следует из уравнения (6.7). Положим $\sigma^*=\beta\sigma$ и учтем, что в зависимости β от длины трещины l [формула (4.13)], где для растущей трещины мы заменили l_0 на l, можно пренебречь единицей по сравнению с основным членом. Тогда для краевой трещины в образце-полоске $\beta\approx0{,}79\sqrt{l/\lambda_*}$, и скорость роста трещины v запишем как

$$v=C_0\exp\frac{0{,}79\sqrt{l/\lambda_*}\cdot v_A\sigma}{kT} \tag{7.11}$$

где

$$C_0=v_ф\exp(-U_0/kT)$$

Согласно уравнению (7.11), скорость роста трещины будет возрастать от значения v_s при $l=l_0$ до критического значения $v_к$ при $l=l_к$, а затем при $l>l_к$ (атермическая стадия) будет оставаться практически постоянной.

В квазихрупком состоянии [7.22, 7.29—7.32] при некоторой длине растущей трещины наблюдается аномально быстрое, почти скачкообразное увеличение скорости ее роста (см. рис. 5.6). Можно дать этому два объяснения. Первое объяснение [7.32] связывает это явление с переходом от изотермических к адиабатическим условиям в вершине трещины при некоторой субкритической скорости роста трещины. Второе объяснение связывает его с β-релаксационным процессом.

Первое объяснение предпочтительнее. В квазихрупком состоянии «пластическая» (вынужденная высокоэластическая) деформация в вершине движущейся трещины сопровождается механическими потерями первого вида. При большой скорости выделяемая теплота не успевает отводиться, и трещина при повышенной локальной температуре растет ускоренно. На участке BD (см. рис. 5.6) происходит переход от изотермического режима к адиабатическому, и скорость роста трещины вместе с локальной температурой увеличивается быстро вплоть до субкритической скорости, которая, как и модуль упругости, слабо зависит от температуры, если разогрев не приводит к плавлению. Пройсс [7.33] наблюдал на поверхности разрушенного полиэтилена следы расплавленного материала. Локальный разогрев в растущей трещине наблюдался экспериментально [7.30]. Эта проблема будет обсуждаться далее при рассмотрении циклической долговечности.

В работе [7.34] развита кинетическая теория квазихрупкого разрушения полимерных стекол. Рассматривалась скорость термофлуктуационного роста трещины с концевой пластической зоной Дагдейла (см. гл. 4). Самосогласованная задача о влиянии локального разогрева на скорость роста трещины решалась численно на ЭВМ. Некоторые результаты представлены на рис. 7.10. Как показали расчеты, в момент резкого нарастания

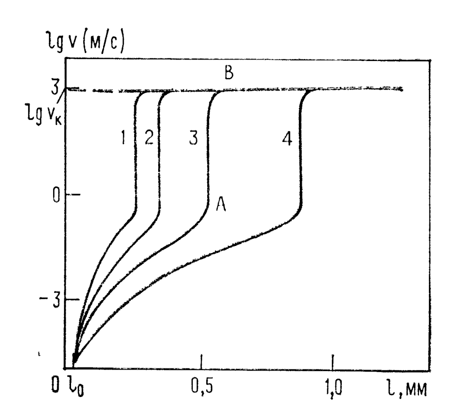


Рис. 7.10. Зависимость скорости роста краевой трещины v в образце-полоске ПММА шириной L=5 мм от ее длины l при —20 °С и различных растягивающих напряжениях:

1 — 110 мПа;
2 — 90;
3 — 70;
4 — 50 МПа.

температуры скорость роста трещины увеличивается на пять порядков при продвижении трещины всего на доли микрометра. Перед началом скачкообразного изменения повышение локальной температуры примерно одинаково для разных нагрузок и равно 15—30 К. Эти результаты совпадают с данными других работ [7.35]. Максимальный прирост температуры в зоне скачка скорости, вычисленный теоретически для ПММА, составил около 400 К, тогда как в эксперименте [7.36] был отмечен локальный разогрев на 500 К. Теоретический размер концевой зоны λ_* имел порядок 10^{-5} мм, что хорошо согласуется с размером микропластической области в ПММА $\lambda_* = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ мм, рассчитанным по данным опытов по долговечности в квазихрупком состоянии (см. гл. 6).

В работах [7.37] на образцах-пластинках экспериментально исследовалась кинетика роста трещин в ПММА при различных условиях статического нагружения. Методом хрупкого дорыва фиксировался размер развивающейся трещины в квазихрупком состоянии в виде зеркальной зоны. Показано, что при постоянной нагрузке рост начальной (естественной) микротрещины происходит в три этапа. На первом длина трещины растет линейно с ростом $\lg t$. Это значит, что скорость замедляется. На второй стадии размер трещины практически не изменяется со временем, а на третьей стадии трещина снова растет. Как оказалось, в этих опытах наблюдалось зарождение трещин «серебра». Причина замедления и остановки роста трещины заключается в релаксационных процессах, протекающих в вершине трещины и приводящих к образованию микротяжей. Вероятно, на первом этапе трещина является квазихрупкой, а затем переходит в трещину «серебра». Причина ускоренного развития трещины на третьем этапе заключается в постепенном разрыхлении материала перед трещиной и накоплении повреждений. На этапах медленного развития трещины тепловые эффекты не проявляются, однако они важны при циклических нагрузках.

7.5. Долговечность в области «пластического» разрушения, примыкающей к температуре стеклования

При быстром растяжении, когда микротрещины не успевают прорасти (в силу релаксационных процессов их рост может даже приостанавливаться), полимер достигает предела вынужденной высокоэластичности $\sigma_в$ и деформируется с образованием шейки, в которую постепенно переходит весь образец, переходя в ориентированное состояние, которому отвечает более высокая прочность ($\sigma_{ор}$ на рис. 7.1). При малых скоростях деформации и соответственно нагрузках, значительно меньших, чем $\sigma_в$, процесс развития трещин опережает процесс ориентации, и полимер растрескивается, покрываясь трещинами «серебра». При этом процесс ориентации реализуется, но не во всем объеме полимера, а в местах концентрации напряжений, которые достигают $\sigma_в$. Это происходит легко, так как в области, примыкающей к температуре стеклования, $\sigma_в$ имеет низкие значения и стремится к нулю при $T \longrightarrow T_с$.

В связи со сказанным важное значение придается механизму протекания вынужденной высокоэластической деформации в полимерах [7.38]. Все твердые тела перед разрушением испытывают различного рода структурные изменения. В хрупком состоянии эти изменения малы и слабо влияют на процесс разрушения, но чем выше температура, тем они заметнее. У полимеров одним из важнейших видов структурных изменений под нагрузкой является молекулярная ориентация.

Исследовали аморфную пленку ПЭТФ толщиной 0,3 мм ($T_с$=80 °С). Образцы испытывали при различных скоростях растяжения, определяли степень необратимой деформации и степень ориентации (температуры опытов 20 и —196 °С). Вследствие высокой прочности пленок $\sigma_в$ достигался при очень низкой температуре, и хрупкого разрыва не наблюдалось даже при —196 °С. При этой температуре при модуле упругости E= =4,6 ГПа предел упругости равен 130 МПа. Необратимая деформация появляется благодаря возникновению при растяжении трещин «серебра», которые не закрываются при разгрузке.

Разрушение происходит в уже изменившемся материале с крейзами, заполненными тяжами длиной около 1 мкм. Число тяжей на 1 мм длины образца достигает 200—1000. Средняя ширина тяжей составляет 0,3 мкм. Плотность пористого вещества в крейзах для ПЭТФ равна 0,2—0,5 г/см³ при плотности исходного образца ρ=1,337 г/см³. Поэтому площадь поперечного сечения, заполненного плотным материалом, в крейзах составляет $^1/_3$—$^1/_7$ от площади номинального сечения. Соответственно напряжение в тяжах в момент разрушения в 3—7 раз больше напряжения в монолитных частях образца. Напряжение в тяжах достигает 800 МПа, что близко по значению к

прочности высокоориентированных образцов, подвергшихся вытяжке при 80 °С, равной при −196 °С 1100—1300 МПа.

Возникает вопрос, в каких местах зарождаются крейзы. Высокоэластическая деформация начинается в случайном месте на поверхности образца, в котором имеются неоднородности структуры, приводящие к повышенной пластической деформации и выделению тепла. Расчет показывает, что при 20 °С образование шейки произойдет при локальной температуре на 50—150 К выше температуры образца, а при −196 °С образование тяжа может идти при локальных температурах, на 150—400 °С превышающих температуру образца.

Процессы зарождения и развития крейзов, их структура и влияние на прочность полимеров исследованы во многих работах [4.44—4.47, 7.39—7.44]. Камбур [7.43] показал, что трещина начинает расти в том месте полимера, где происходит в малом объеме формирование материала, деформация которого происходит микронеоднородно и приводит к образованию большого числа малых сфероидальных пустот. Исследовалась также поверхность разрушения ПММА. Свежеобразованные поверхности многих полимерных стекол окрашены. Измерялся коэффициент преломления света поверхностным слоем полимера на поверхности разрушения и было установлено, что поверхностный слой имеет ту же структуру, что и материал внутри крейза (на поверхностях остаются образованные тяжи). Толщина поверхностного слоя в местах, где скорость роста трещины «серебра» близка к нулю (перед остановкой роста трещины), для ПММА оказалась равной 0,68 мкм. При медленном росте трещины очень велика затрата упругой энергии на «пластическую» (вынужденную высокоэластическую) деформацию. Поскольку механизм образования трещин «серебра» неизвестен [7.43], можно только предполагать, что работа «пластической» деформации, затрачиваемая на их образование, равна работе вынужденной высокоэластической деформации такого же объема материала. Материал в трещине «серебра» подвергается растяжению на 60%, что должно приводить к затратам на «пластическую» деформацию поверхностного слоя ПММА, равным $(1,77-2,67)\cdot 10^{-3}$ Дж/см^2, в то время, как свободная поверхностная энергия равна всего около $4\cdot 10^{-6}$ Дж/см^2.

Таким образом, для области выше $T_{хр}$ и ниже $T_с$ характерно образование трещин «серебра», приводящее к растрескиванию полимеров. Микрорасслоение материала на микропустоты и микротяжи происходит в результате вынужденной высокоэластической деформации, т. е. связано с α-процессом релаксации, протекающим под напряжением. Образование трещин «серебра» представляет собой первый этап разрушения, состоящий в накоплении повреждений. С увеличением нагрузки или времени наблюдения по трещинам «серебра» или монолитному материалу пройдут трещины разрушения, рост которых сопро-

вождается термофлуктуационным разрывом полимерных цепей. Следовательно, полное разрушение полимера в этой области идет по двум последовательным механизмам — релаксационному и термофлуктуационному. При этом сначала вступает в действие релаксационный процесс, связанный с образованием и высокоэластической деформацией микротяжей (в табл. 7.1 процесс назван релаксационно-локальным).

Попытки объяснить причину того, что в области *IV* (см. рис. 7.1) долговечность следует уравнению Журкова, недостаточно количественно обоснованы. Можно рассмотреть два крайних случая: 1) долговечность полимера определяется в основном временем формирования трещин «серебра», а процесс завершающего разрушения путем роста трещин разрушения проходит быстро; 2) долговечность определяется в основном продолжительностью термофлуктуационного процесса роста трещин разрушения, вероятно, по неориентированному материалу вне трещин «серебра», а не временем образования микротяжей. В первом случае молекулярная природа разрушения полимерного стекла в области *IV* будет заключаться в преодолении межмолекулярных взаимодействий и деформационных процессов, а во втором — в разрыве химических связей. Все эти процессы являются термоактивационными, и долговечность в обоих случаях должна выражаться экспоненциальным законом вида [7.45]:

$$\tau = A' \exp \frac{U_0' - \gamma'\sigma}{kT} \qquad (7.12)$$

Цитированные работы в основном посвящены исследованию механизма образования и роста трещин «серебра», а не построению теории долговечности полимера в этой области температур. Как видно из рис. 7.1, переход аморфного полимера из области *IV* в область *V* происходит при температуре структурного стеклования $T_с$, причем, по данным Степанова с сотр. [5.37—5.45], межмолекулярные взаимодействия при переходе через $T_с$ не претерпевают изменений. Никаких особенностей не наблюдается при $T_с$ и на температурной зависимости прочности (см. рис. 7.1). Это указывает на то, что трещина «серебра» с микротяжами при повышении температуры постепенно превращается в высокоэластическом состоянии в «надрыв» с макротяжами.

Однако при температуре α-процесса T_α, находящейся выше $T_с$, обнаруживается значительный максимум механических потерь. Это должно приводить к относительному увеличению энергии разрушения и увеличению разрывного напряжения при температуре *T*. Для смесей ПВХ с бутадиен-нитрильными эластомерами такую корреляцию между α-максимумами механических потерь при температурах механического стеклования T_{α_1} и T_{α_2} и максимумами прочности наблюдал Тхакахов [7.46].

7.6. Релаксационные явления при циклических деформациях и динамическая прочность полимеров

Под явлением динамической усталости, или утомления полимера, понимается снижение его прочности под действием многократных периодических нагрузок. В дальнейшем время до разрыва образца при циклических нагрузках будем обозначать $\tau_ц$. Очевидно, что число циклов до разрушения N связано с циклической долговечностью и частотой ν следующим соотношением:

$$\tau_ц = N/\nu \qquad (7.13)$$

Динамическая усталость полимеров — одно из важнейших эксплуатационных свойств полимерных материалов, ее исследованию посвящено много работ. Закономерности динамической усталости полимеров и данные о поведении этих материалов под циклическими нагрузками рассмотрены в ряде монографий [5.7, 5.54, 6.47].

Первые исследования, установившие природу различия между статической и динамической усталостью, выполнены на сшитых эластомерах (резинах). Для полимеров, по-видимому, впервые в работе [7.47] было обращено внимание на релаксационную природу различия результатов испытаний в статическом и динамическом режимах. Ранее причиной различия считали старение полимера, ускоренное напряжением. Для сшитого эластомера, хорошо защищенного от процессов старения противостарителями, закономерности динамической и статической усталости аналогичны [7.47]: между временем разрушения τ и напряжением $\sigma=\mathrm{const}$ при статическом режиме и между временем до разрушения $\tau_ц$ и максимальным напряжением σ_{max} за каждый цикл при циклическом режиме справедлив степенной закон вида:

$$\begin{aligned} \tau\sigma^m &= c_1 \\ \tau_ц\sigma^m_{max} &= c_2 \end{aligned} \qquad (7.14)$$

где m — константа, одинаковая для обоих режимов, а $c_1>c_2$.

Статический режим является более мягким по сравнению с динамическим. Поэтому несмотря на то, что в статическом режиме полимер находится все время в напряженном состоянии, его разрушение происходит значительно позже, чем при динамическом режиме, когда образец находится в напряженном состоянии часть времени. Объяснение этому состоит в том, что при периодических нагрузках перенапряжения (в вершинах микротрещин или на микронеоднородностях) не успевают отрелаксировать за время каждого цикла нагружения, тогда как при статическом режиме перенапряжения релаксируют до стабильного значения. Более того, при увеличении частоты деформации (или амплитуды) степенной закон нарушается, и циклическая долговечность $\tau_ц$ снижается еще больше за счет локальных разогревов в микрообластях в вершинах микротрещины. В результате материал вблизи микротрещины находится при более высокой температуре, и скорость роста трещины возрастает.

Для циклической долговечности критерий разрушения Бейли (6.51) можно записать в виде:

$$\int_0^{\tau_ц} \frac{dt}{\tau(\sigma, T)} = N \int_0^{\theta} \frac{dt}{\tau(\sigma, T)} = 1 \qquad (7.15)$$

где $\sigma=\sigma(t)$ — периодический закон изменения напряжения; $\tau=\tau(\sigma, T)$ — уравнение долговечности при статическом режиме; N — число циклов до разрушения; $\theta=\tau_ц/N$ — период цикла.

При небольших частотах, когда локальным разогревом можно пренебречь из-за того, что теплопроводность обеспечивает отвод тепла, критерий (7.15) выполняется. В таком режиме частот Журков и Томашевский [6.45] применяли критерий Бейли к расчетам циклической долговечности пластмасс при циклах прямоугольной формы, Регель и Лексовский [7.48—7.51] — при циклах синусоидальной формы, а Бартенев и Паншин с сотр. [7.52—7.54] — при циклах пилообразной формы. Все эти опыты проводились на пластмассах в квазихрупком состоянии. Критерий Бейли можно применять и к эластомерам [7.55].

В работах [7.52—7.54] было замечено, а затем в работах [7.48—7.51] подтверждено, что критерий Бейли неприменим при увеличении частоты, амплитуды и числа циклов до разрушения. Основная причина этого — локальные разогревы в вершинах трещин вследствие многократных деформаций. При этом температура образца в целом практически не повышается, но локальные перегревы могут достигать 20—50 градусов и больше. Но при более жестком режиме деформации идет разогрев и материала в целом, что детально исследовал Ратнер с сотр. [7.56—7.59].

Регель и Лексовский с сотр. выявили ряд важных особенностей процесса разрушения при циклических нагрузках. Показано, что поверхности разрыва при циклических нагрузках качественно не отличаются от поверхностей разрыва при статическом режиме. В обоих случаях имеются зеркальная и шероховатая зоны, но размер последней при циклическом нагружении меньше, чем при статическом [7.50]. Этими авторами на пленках вискозы, диацетил- и триацетилцеллюлозы, нитроцеллюлозы, полиметилметакрилата, полистирола, полипропилена и полиамида (капрона) с помощью микрокиносъемки была изучена кинетика роста искусственных (надрезы) и естественных трещин в условиях статического и динамического нагружения. Показано, что подавляющая часть времени жизни образца уходит на развитие магистральных трещин (трещин разрушения), а не

на процесс образования зародышей трещин. Скорость роста трещин экспоненциально увеличивается с ростом напряжения и температуры, что определяется термофлуктуационными процессами, а не каким-либо критерием типа критерия Гриффита. Для одних материалов циклическое нагружение приводит к увеличению локальных напряжений в вершине растущей трещины, для других — к локальным разогревам. При высоких температурах, когда скорость релаксации напряжения в вершинах трещин возрастает, наблюдается сближение скоростей роста трещин и долговечностей при обоих режимах [7.71].

В работах [7.82, 7.83] показано, что повторные нагружения после отдыха приводят к кратковременному увеличению скорости роста трещины и уменьшению долговечности из-за появления дополнительных перенапряжений в вершине трещины и увеличения коэффициента γ в уравнении долговечности. По данным [7.62—7.64], при циклических нагрузках наблюдается периодическое скачкообразное продвижение трещины, и на поверхности образуется полосатость или «рябь».

В работах [7.52—7.54, 7.65] показано, что применение к циклическому нагружению полимерного стекла (ПММА) критерия Бейли дает совпадение с экспериментом только при небольшом числе циклов до разрушения N. Циклическая долговечность в этом случае для циклов симметричной пилообразной формы равна

$$\tau_ц = \alpha_0 \frac{(1 - 1/k)\,\sigma_2\tau_2}{1 - \exp\left[-\alpha_0 (1 - 1/k)\,\sigma_2\right]}$$

где σ_2 — максимальное, а σ_1 — минимальное напряжения в цикле; $k=\sigma_2/\sigma_1$ — коэффициент асимметрии цикла; $\tau_2=A\exp(-\alpha_0\sigma_2)$ — долговечность при статическом режиме $\sigma_2=\mathrm{const}$.

Режим испытания с постоянной скоростью нагружения можно рассматривать как частный случай циклического режима, при котором разрушение наступает в конце первого полупериода, при этом σ_2 имеет смысл разрывного напряжения $\sigma_р$ при данной скорости нагружения. Уравнение выведено для значений σ_2, меньших $\sigma_р$, когда число циклов до разрушения достаточно велико. Но для большого числа N эта формула не согласуется с экспериментом, так как происходит локальный перегрев. Теория долговечности полимеров при циклических нагружениях, построенная с учетом локальных перегревов, проведенным с помощью аналитического аппарата задачи теплопроводности с движущейся границей и источником тепла, предложена в работе [7.66]. Эта теория применима и при больших N.

Обобщенный критерий Бейли выведен с учетом разогрева автором и Разумовской [7.67] в теории циклической долговечности полимеров. В частности, в уравнении (7.15) вместо T (постоянной температуры, поддерживаемой в опыте) фигурирует T^* — температура в микрообластях в вершинах микротрещин. Для расчета T^* предлагаются различные методы [7.66, 7.67],

причем соответствующее аналитическое решение является самосогласованным, так как T^* зависит от числа циклов N, частоты ν и коэффициента асимметрии цикла.

Принципиальной важности исследования выполнены Кувшинским с сотр. [7.68—7.71] — закономерности медленного роста трещин в полимерных стеклах (ПММА и др.) в области квазихрупкости при статическом и низкочастотном циклическом режимах нагружения в условиях кручения. Крутящий момент изменялся по пилообразному закону от M_{min} до M_{max}. Циклы нагружения имели периоды от 1 до 2000 с ($\nu<1$ Гц), при которых практически отсутствует разогрев материала в концевой зоне трещины. При статическом режиме установлено существование пороговой величины удельной работы разрушения, при которой устойчивый рост трещин прекращается. Этот результат согласуется с выводом термофлуктуационной теории прочности о существовании безопасного напряжения, при котором скорость роста трещины $v\to 0$, а работа разрушения стремится к минимальному значению, поскольку все виды механических потерь, зависящих от скорости роста трещины, обращаются в нуль. Характеристическая энергия разрушения $G_к$, отвечающая пороговому напряжению Гриффита σ_G (см. гл. 4), соответствует пороговой величине удельной работы разрушения W_{ts}. При удельной работе разрушения $W<W_{ts}$ может происходить только ограниченное прорастание трещины, заканчивающееся ее полной остановкой ($v\to 0$).

При циклических нагружениях область нагрузок и удельных работ разрушения разделяется на два интервала. При W малых, но больших W_{ts} скорость роста трещины v постоянна и не зависит от частоты (поэтому и долговечность $\tau_ц$ не зависит от частоты, как и для сшитых эластомеров [7.47]. Этот режим авторы назвали усталостным режимом роста трещины. При больших W наблюдается возрастание v с увеличением частоты (квазистатический режим роста трещины). Показано далее, что имеется тесная связь между закономерностями роста трещины при статическом и циклическом нагружении. В обоих случаях аналитические выражения близки по форме, как и формулы (7.14) для эластомеров. Максимальный уровень напряжений в цикле, обеспечивающий безопасную эксплуатацию полимера при циклических нагрузках, должен быть ниже порогового.

Некоторые работы Лексовского с сотр. посвящены изучению механизма усталостного разрушения методом ИК-спектроскопии [7.72, 7.73]. При циклическом нагружении в полимерах (пленки ПЭ, ПП и ПЭТФ в ориентированном состоянии) процесс накопления разрывов химических связей развивается по тому же закону, что и при статическом нагружении. Продукты распада в обоих режимах одинаковы. Прямым методом наблюдались всплески перенапряжений на химических связях при каждом акте нагружения. Эти результаты подтвердили прежние выводы о том, что при переходе от статического к циклическому нагру-

жению ускоренный рост трещин при низких частотах определяется всплеском перенапряжений в каждом цикле нагружения, а при больших частотах — главным образом, эффектом разогрева. Применение антиоксидантов увеличивает циклическую долговечность.

Степановым с сотр. [7.74] указана еще одна причина специфики циклической усталости материалов. Авторы считают, что, кроме релаксационных процессов и локальных перегревов надо учитывать также взаимодействие микронапряжений, возникающих от нагрузки в данном цикле, с остаточными микронапряжениями, возникшими в предыдущих циклах нагрузки — разгрузки и связанными со структурными перестройками в микрообъемах, например с локальной вытяжкой полимера, остающейся после разгрузки. С этих позиций становится яснее определяющая роль числа циклов, а не времени в процессе усталостного нагружения.

Еще одной причиной, снижающей циклическую долговечность, являются механически активированные химические процессы деструкции полимерных цепей, особенно заметные у эластомеров [7.75—7.79]. При циклических деформациях процессы деструкции идут быстрее, что приводит как к изменению структуры полимера, так и к изменению энергии активации термофлуктуационного разрыва полимерных цепей. Данные о слабых и прочных химических связях (см. гл. 5) свидетельствуют о том, что процессы окисления и другие химические реакции переводят прочные химические связи в полимерных цепях в слабые и тем самым снижают энергию активации процесса разрушения полимера. В свете этого становится ясной ранее неизвестная закономерность, открытая в работах Гуля и Федюкина с сотр. [6.47, 6.49, 7.80—7.82]; согласно этим работам, число циклов до разрушения равно:

$$N = \frac{kT}{\Delta U} \ln \frac{\sigma_p}{\sigma_{max}}$$

где ΔU — изменение энергии активации за один цикл; σ_p — разрывное напряжение, определенное на разрывной машине (одноцикловая характеристика); σ_{max} — максимальное напряжение в цикле.

Авторы считают, что изменение энергии активации происходит в результате накопления внутренней энергии, приобретенной образцом за счет гистерезисных потерь. Другое объяснение снижения энергии активации связано с увеличением числа слабых связей в полимерном образце по мере утомления. Между тем эластомеры в отсутствие химической коррозии имеют предел циклической усталости [7.83—7.85], как это видно из рис. 7.11. Имеется минимальная энергия разрушения $W=5\cdot 10^{-3}$ Дж/см^2, или безопасная циклическая нагрузка при раздире, равная 5 кПа, ниже которой скорость разрушения на воздухе мала, а в инертной атмосфере равна нулю.

7.7. Релаксационная природа прочности и долговечности эластомеров

Чем выше температура, тем отчетливее проявляются в полимерах релаксационные процессы. Поэтому интересно выяснить роль релаксационных явлений в высокоэластическом состоянии полимера, в котором релаксационные свойства определяют многие физические процессы. Эластомеры — класс полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии в области температур, характерной для земных условий (от —60 до +50 °С), т. е. для естественных условий эксплуатации полимеров. Поэтому знание природы процессов разрушения эластомеров имеет и непосредственно практическую значимость.

Гистерезисные явления и разрушение полимеров в высокоэластическом состоянии

Выше температуры стеклования $T_с$ развитие высокоэластической деформации начинается с момента нагружения и таким образом разрыву полимера предшествует высокоэластическая деформация. Из схемы прочностных состояний (см. рис. 7.1) следует, что выше $T_с$ с повышением температуры разрывная прочность снижается. До температуры пластичности $T_п$ разрыв полимера происходит без образования шейки в месте разрыва (поперечное сечение образца до и после разрыва, как и при хрупком разрыве, одинаково. Выше температуры $T_п$ при переходе через предел текучести развивается остаточная деформация, пока не образуется сужение и в месте сужения не наступит разрыв. При дальнейшем повышении температуры достигается состояние, когда предел текучести равен нулю (температура текучести $T_т$). Это состояние называется вязкотекучим.

На рис. 7.1 высокоэластическому состоянию соответствует область V, пластическому — область VI и вязкотекучему — область VII выше температуры $T_т$. Температурные границы этих областей зависят для данного полимера от временно́го режима испытания образцов и, как правило, с увеличением скорости деформации и уменьшением времени действия нагрузки смещаются в сторону высоких температур. Чисто высокоэластический разрыв полимера наблюдается только в области V, при более высоких температурах разрыв осложняется нелинейными деформационными эффектами — потерей при $\sigma \geqslant \sigma_п$ устойчивости процесса деформации (образованием сужения) и вязким течением. Особенности деформации и разрыва полимера выше температуры $T_п$ скорее относятся к области реологии полимеров, чем к физике прочности. Поэтому в дальнейшем будет обсуждаться процесс разрушения в высокоэластическом состоянии ниже $T_п$ на примере несшитых и сшитых эластомеров.

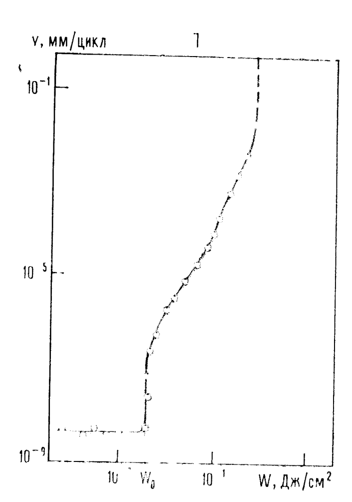


Рис. 7.11. Зависимость скорости роста трещины за один цикл нагружения на воздухе от величины энергии разрушения для сшитого эластомера при 20 °С и частоте 1,67 цикл/с.

Исследования прочности полимеров развиваются в двух направлениях. Первое относится к механике разрушения и использует энергетический подход, идущий от работ Гриффита. Второе относится к физике разрушения и рассматривает молекулярно-атомные механизмы и микромеханику разрушения. Рассмотрим сначала некоторые результаты, полученные при первом подходе, учитывая, что состояние вопроса подробно рассмотрено в монографии [5.7].

Исследования механики разрушения проводились на образцах эластомеров и резин с искусственным надрезом. Испытание образцов с надрезом получило название «раздир» и широко применялось в работах Ривлина и Томаса [7.86, 7.87] и других исследователей [7.88—7.94]. В процессе испытаний на раздир определяется энергия разрушения, которая зависит от скорости движения зажимов. Энергия раздира включает свободную энергию образования новых поверхностей и механические потери, превышающие свободную поверхностную энергию на много порядков. Эластомер считается тем прочней, чем больше затрачиваемая работа внешних сил на раздир. Таким образом, в этих работах установлена связь между гистерезисом и прочностью эластомеров, а, следовательно, показано, что релаксационные явления (механические потери) определяют прочностные свойства этих материалов.

Под энергией раздира понимают энергию, затрачиваемую на рост трещины до единичной длины через полоску резины единичной толщины. Энергия раздира является характеристикой материала, но зависит от температуры и скорости разрастания надреза. При малых скоростях энергия раздира мала, но все же значительно больше, чем свободная поверхностная энергия (примерно 10^{-5} Дж/см²), а при больших скоростях она велика (10^{-2}—10^{-1} Дж/см²). Убедительное доказательство прямой свя-

зи между энергией, запасенной образцом при растяжении (W), и энергией, рассеянной при разрушении (ΔW), приводится в работах [7.88—7.89]. Результаты выражаются формулой $\Delta W = CW^{2/3}$, где C — константа. Смит [7.95] подчеркивает, что вязкоупругие процессы представляют собой основную часть явлений разрушения в эластомерах.

Ривлин и Томас и др. для эластомеров применяли критерий Гриффита в виде формул Орована — Ирвина (4.38), где $G_к$ — характеристическая энергия разрушения (энергия раздира). Как уже отмечалось, это уравнение не может быть строго обосновано, хотя и имеет определенный физический смысл. Поэтому исследовать зависимость энергии раздира от различных факторов, базируясь на формуле Гриффита — Орована — Ирвина можно лишь качественно. Но и этот вывод не подтверждается работой Бикки и Берри [7.96], в которой произведена прямая проверка применимости критерия Гриффита к эластомерам. Исследовалась зависимость разрывного напряжения $\sigma_р$ от модуля упругости E и длины надреза l_0. Было установлено, что эта зависимость имеет вид $\sigma_р \sim E/l_0$, а не $\sigma_р \sim \sqrt{E/l_0}$, как это следует из критерия Гриффита.

Имеется несколько работ, посвященных анализу напряжений вблизи надреза. В одной из них [7.97] показано, что максимальное растягивающее напряжение в вершине надреза $\sigma^* = \beta_0\sigma'$, где σ' — однородное напряжение вдали от надреза, а $\beta_0 \approx 10$. Это не согласуется с теорией Гриффита.

Фрактографические исследования механизма разрушения эластомеров

Основные данные о разрушении эластомеров были получены при длительных испытаниях несшитых и сшитых эластомеров при растяжении в статическом и циклическом режимах [7.47, 7.98, 7.99]. В дальнейшем механизм разрыва высокоэластических материалов изучали и при других режимах деформации (заданная деформация, постоянная скорость растяжения, многократные деформации). Было установлено, что механизм разрушения резин при всех режимах испытания имеет общие черты.

Для длительного процесса разрушения эластомера характерны две стадии — медленная и быстрая. Медленной стадии на поверхности разрыва отвечает шероховатая зона, а быстрой — зеркальная (при хрупком разрыве, наоборот, медленная стадия дает зеркальную, а быстрая — шероховатую зону). На рис. 7.12 и 7.13 приведены фотографии для двух случаев; когда очаги разрушения возникли на поверхности образца и в объеме образца. Чем меньше напряжение, тем длительнее процесс разрушения и тем яснее выражена шероховатая зона. Первая стадия разрыва начинается с образования очага разрушения, из кото-

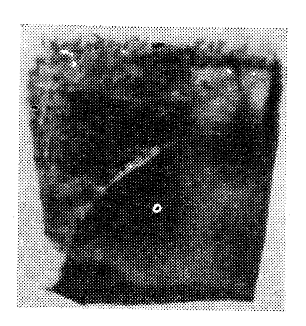
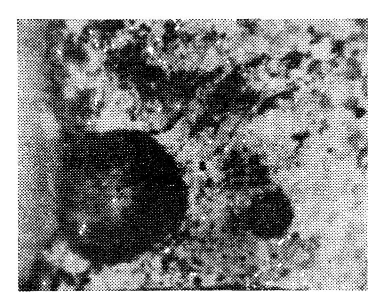


Рис. 7.12. Топография поверхности разрушения сшитого эластомера при 20 °С. Очаг разрушения возник на поверхности образца (на ребре стержня).



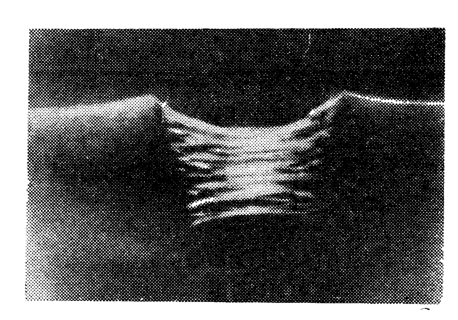


Рис. 7.13. Топография поверхности разрушения сшитого эластомера при 20 °С. Очаги разрушения возникли в объеме образца.

Рис. 7.14. Растущий надрыв образца эластомера, находящегося длительное время под постоянной растягивающей нагрузкой при 20 °С.

рого растет «надрыв», являющийся аналогом трещины в хрупких материалах. Надрывы возникают под действием напряжений в наиболее слабых местах, причем очаги разрушения появляются как внутри материала, так и на поверхности образца и среди них имеется наиболее опасный. Прочность эластомеров и резин определяется вероятностью образования наиболее опасного надрыва аналогично тому, как прочность хрупкого материала определяется наиболее опасной трещиной. Надрывы растут в направлении, поперечном растягивающим усилиям, как и трещины в хрупких телах.

Механизм разрушения, обозначенный в табл. 7.1 как вязколокальный, характеризуется протеканием процесса деформационного макрорасслоения материала на тяжи, подобного микрорасслоению полимера в трещинах «серебра», причем этот процесс отчетливо выражен (рис. 7.14). По мере углубления зоны разрушения образуются и один за другим рвутся тяжи. Разрыв отдельных тяжей происходит в случайных местах, поэтому после сокращения концов тяжей на поверхностях разрушения возникают бугорки и впадины, образующие в совокупности шероховатую поверхность. Образование тяжей связано с преодолением

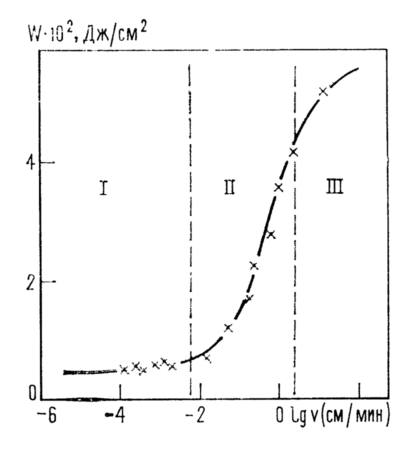


Рис. 7.15. Зависимость энергии разрушения эластомера от скорости роста дефекта (надрыва, трещины) по Кнауссу:
I — область шероховатой поверхности;
II — переходная область;
III — область гладкой поверхности разрушения.

в основном межмолекулярных взаимодействий, а механизм медленного разрыва эластомеров в целом состоит из элементарных актов, включающих в себя как преодоление межмолекулярного взаимодействия при образовании тяжей, так и последующий разрыв химических связей при разрыве тяжей. Основной же вклад в долговечность эластомеров вносит медленная стадия разрушения, на которой скорость процесса разрушения лимитируется не разрывом химических связей, а деформацией в микрообъемах, приводящей к микрорасслоению материала на тяжи. Такой же механизм разрушения наблюдается и у несшитых эластомеров [7.98], но при нагрузках, меньших предела пластичности $\sigma_п$ (см. рис. 7.1). Предположение о том, что кинетика процесса разрушения эластомеров определяется, как и вязкое течение, главным образом, межмолекулярными связями, впервые было высказано в работах Гуля [2.3, 7.100].

Установлено, что быстрый разрыв происходит без образования надрывов в результате прорастания трещин разрушения, а медленный — путем образования и прорастания надрывов. В первом случае поверхность разрыва гладкая, во втором — шероховатая. На первой стадии разрушения растут дефекты в виде надрывов, дающих шероховатую зону поверхности разрушения, на второй — дефекты в виде трещин, дающие гладкую зону. Значительно позже к тем же результатам пришел Кнаусс. Он приводит интересную диаграмму (рис. 7.15), демонстрирующую переход от одного механизма разрыва к другому. При уменьшении скорости растяжения трещина трансформируется в надрыв. В соответствии с этими данными разрушение эластомеров происходит вследствие роста дефектов двух видов: надрывов и трещин, вероятность образования которых различна и зависит от условия опыта. Механизм разрушения при прорастании трещин в эластомере аналогичен таковому при разрушении хрупких тел (непосредственный разрыв связей), чем и оправдывается термин «трещина» для высокоэластичного материала.

Аналогичный механизм разрушения наблюдается при отрыве пленки высокоэластического материала от твердой поверхности. При малой скорости отслаивания происходит когезионное разрушение: сначала образуются тяжи, которые затем разрываются. На поверхностях пленки и подложки остаются следы этих тяжей (поверхности шероховатые). При больших скоростях наблюдается адгезионный тип разрушения, когда тяжей нет и пленка целиком отрывается от поверхности подложки (поверхности гладкие).

Образование тяжей в этих материалах можно рассматривать как процесс расслоения ориентированного полимерного материала в неоднородном поле напряжений. Как следует из наблюдений Гуля и Чернина [7.100, 7.101] следы тяжей начинают появляться в сечении образца впереди растущего надрыва. Следовательно, так же, как у пластмасс впереди трещины имеется зона расслоившегося материала в виде трещины «серебра», у резин впереди надрыва имеется зона материала, подготовленного к расслоению на тяжи.

Закономерности разрушения эластомеров

В отличие от теорий, в которых дефектность материала не учитывалась, Бикки [7.102] и Хэлпин [7.103, 7.104] предложили молекулярные теории разрушения эластомеров с учетом дефектов и неоднородностей материала. В результате были получены уравнения, описывающие временную зависимость прочности, в частности, сложный степенной закон. Однако существенным недостатком подхода Бикки и Хэлпина является то, что, признавая существенную роль вязкости, они в своих уравнениях не учитывают в явном виде вклад гистерезисных потерь. Кроме того, их уравнения сложны и не поддаются простой физической трактовке [7.89, с. 196—203]. Поэтому обратимся к экспериментальным результатам по исследованию временной и температурной зависимости прочности эластомеров. Уже первые исследования [7.98, 7.105] выявили значительное влияние временных эффектов на прочность эластомеров. Для эластомеров между прочностью и скоростью деформации $\dot{\varepsilon}$ наблюдается линейная зависимость; характерная для релаксационных процессов:

$$\lg \sigma_р = C_2 + \frac{1}{m} \lg \dot{\varepsilon} \quad (7.16)$$

(Предел вынужденной высокоэластичности $\sigma_в$ подчиняется аналогичной зависимости.). В последующем оказалось [5.7], что существуют границы применимости уравнения (7.16).

Исследования, проведенные на различных эластомерах [5.7, 7.98, 7.106—7.110] привели к выводу, что временная зависимость прочности эластомеров не описываются формулой Журко-

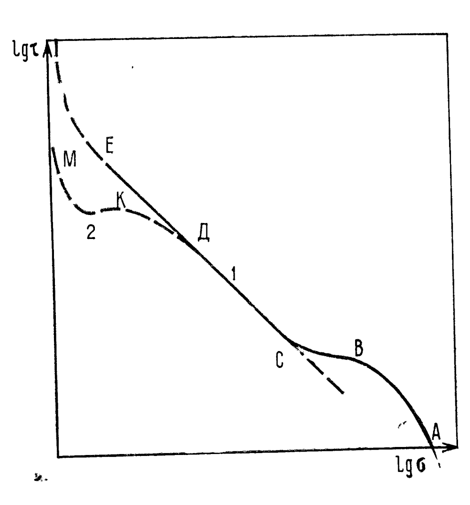


Рис. 7.16. Схематическая кривая долговечности эластомера:
1 — в отсутствие химических коррозионных процессов;
2 — в реальных условиях влияния химических агрессивных агентов.
Пояснения в тексте.

ва. Для эластомеров справедлив степенной закон долговечности следующего вида:

$$\tau = C_1 \sigma^{-b} \quad (7.17)$$

В работах [5.7, 7.98, 7.106—7.108] степенной закон был установлен как для сшитых, так и для несшитых эластомеров. Для несшитых эластомеров он был подтвержден и исследован в работах Виноградова с сотр. [7.109—7.111]. Подробное исследование долговечности в широком интервале температур, проведенное Бартеневым и Брюхановой [7.108] показало, что температурно-временная зависимость прочности эластомеров имеет вид:

$$\tau = C\sigma^{-b} \exp (U/kT) \quad (7.18)$$

Следовательно, в формуле (7.17)

$$C_1 = C \exp (U/kT) \quad (7.19)$$

Степенная зависимость τ от σ, в отличие от экспоненциальной для твердых полимеров, свидетельствует о специфике механизма разрушения полимеров в высокоэластическом состоянии. Прямое сравнение энергий активации процесса разрушения сшитых и несшитых эластомеров (энергия активации одна и та же) с энергией активации вязкого течения несшитых эластомеров показало [7.112, 7.113], что энергии активации этих процессов совпадают. Поэтому этот механизм разрушения назван вязко-локальным (см. табл. 7.1).

Рассмотрим границы напряжений, в которых применимо уравнение (7.18). На рис. 7.16 приведена поясняющая схема. Прямая *1* (участок *CE*) соответствует степенному закону долговечности эластомера, если материал не подвержен окислительным процессам и воздействию химически агрессивных агентов, например озона (процесс коррозии под напряжением). В этом случае при малых напряжениях следует ожидать загиба кривой долговечности вверх (существования безопасного напря-

жения). Но в реальных условиях обычно этот случай для эластомеров не реализуется, и, согласно многим данным [5.7, 7.114], долговечность в области малых напряжений снижается (кривая *2*).

Начиная с точки *M*, долговечность с ростом напряжения снижается, что естественно, затем начинает возрастать и после точки *K* вновь снижается. Затем на участке *DC* она изменяется по степенному закону. Возрастание долговечности до точки *K* объясняется некоторым упрочнением материала из-за ориентирующего влияния деформации, вызывающего изменение скорости коррозионных процессов в местах перенапряжений — дефектах материала.

В области больших напряжений, действующих в течение коротких отрезков времени, ход кривой долговечности, начиная с точки *C*, отклоняется от степенной зависимости и после точки *B* (на участке *BA*) следует экспоненциальному закону долговечности, так как при малых временах воздействия эластомер ведет себя как полимер, находящийся в твердом стеклообразном состоянии.

Если начиная от точки *A* увеличивать время воздействия на материал, разрывное напряжение будет проходить обратный путь *ABCD*. До точки *D* процесс химической коррозии, протекающий с малой скоростью, не успевает существенно изменить кинетику разрушения, но в области больших τ процесс разрыва относительно ускоряется, и кривая долговечности идет ниже прямой *DE*. Имеются и другие причины отклонений от прямой *CE* в области малых напряжений.

Зависимость разрывного напряжения эластомера σ_p от скорости растяжения v в широком интервале изменения скоростей [5.7, 7.115] аналогична рассмотренной полной кривой долговечности. При обычных скоростях деформации скоростная зависимость прочности эластомера выражается следующим из уравнения (7.16) степенным законом:

$$\sigma_p = C_3 v^{1/m} \qquad (7.20)$$

С увеличением скорости деформации разрывное напряжение возрастает по тем же причинам, что и с уменьшением времени действия нагрузки (участок *CBA* на рис. 7.16). С уменьшением скорости деформации в области скоростей, соответствующих участку *DK* на рис. 7.16, прочность понижается резче, чем по степенному закону (7.20).

Таким образом, весь интервал напряжений можно условно разбить на область малых, средних и больших напряжений (см. рис. 7.16). Области средних напряжений соответствует степенной закон (участок *CD*), области больших — экспоненциальный закон (участок *AB*); в области малых напряжений процесс разрушения ускоряется коррозионными процессами (участок *DKM*). Соответственно изменяется и энергия активации процесса разрушения. На участке *CD* энергия активации не зависит от напряжения, что согласуется с уравнением долговечности (7.18) Бартенева — Брюхановой. При больших напряжениях на участке *CBA* в силу того, что напряжение становится большим, оно начинает заметно влиять на энергию активации, уменьшая ее в соответствии с представлениями, развиваемыми Журковым с сотр. При малых напряжениях на участке *DK* эластомер находится столь длительное время под нагрузкой, что существенную роль начинают играть коррозионные процессы. Эти процессы снижают эффективную энергию активации сложного процесса разрушения и тем самым снижают прочность и долговечность.

В работах Патрикеева [6.11, 7.116—7.118] предложен молекулярный механизм разрыва эластомеров при кратковременных испытаниях, когда термофлуктуационные и вязкие процессы не успевают ярко проявиться. Особенностью теории Патрикеева является попытка учесть роль надмолекулярных структур в эластомерах — упруго растянутой пачки макромолекул. Он предложил схему перехода от молекулярных характеристик связей в цепях полимера к прочности образца в целом. Лишь небольшая часть упруго растянутых макромолекул образует непрерывную систему — прочный каркас, армирующий растянутый полимер. Напряжение, приводящее к разрыву, зависит от небольшого числа упруго растянутых макромолекул, образующих каркас, воспринимающий практически всю внешнюю нагрузку. Вот почему, по Патрикееву, прочность эластомеров не соответствует модели цепей с равномерно распределенной нагрузкой. В отличие от теории А. Бикки и Ф. Бикки и модели Куна, неравномерная нагрузка падает не на отдельные полимерные цепи сшитого полимера, а на упруго растянутые пачки цепей. При этом температура и межмолекулярное взаимодействие существенно влияют на число упруго растянутых полимерных цепей. Каркасная связанность деформируемых полимеров играет существенную роль и в прочности стеклообразных и кристаллических полимеров. В концепции Патрикеева интересна попытка выявить структурные причины неравномерного распределения напряжений по отдельным элементам структуры в варианте кратковременной прочности, близкой к атермическому механизму разрушения. Кроме того, Патрикеев предложил характеризовать структуру полимеров вероятностью образования каркасных связей при деформировании и рассматривать каркасную связанность как условие жесткости и прочности полимеров. Хотя концепция Патрикеева не объясняет временны́е эффекты прочности, она представляет интерес как один из подходов, позволяющих учесть реальную структуру полимера.

Релаксационная природа разрушения полимеров в высокоэластическом состоянии

Релаксационные процессы в полимерах определяют их вязкоупругие свойства и влияют на прочностные свойства этих материалов. Влияние релаксационных процессов на разрушение по-

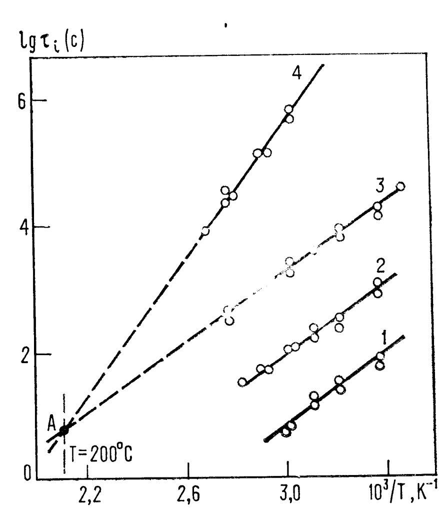


Рис. 7.17. Температурная зависимость времен релаксации τ_i различных релаксационных переходов для эластомеров СКС-30:

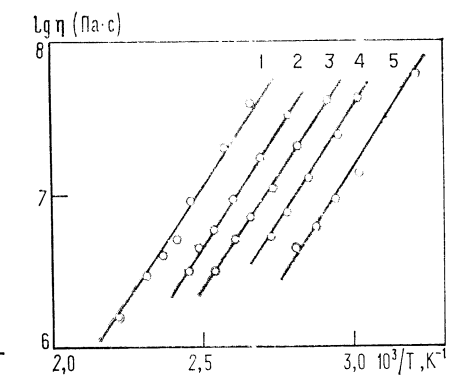
1 — λ_1;
2 — λ_2;
3 — λ_3;
4 — δ_3-переход в сшитом эластомере.

лимеров в высокоэластическом состоянии более существенно, чем в стеклообразном и кристаллическом состояниях. Понять природу процессов разрушения эластомеров и физический смысл наблюдаемых закономерностей можно, только решив фундаментальный вопрос о взаимосвязи релаксационных процессов и процесса разрушения. Для этого в серии работ [7.119—7.123] были проведены параллельные исследования температурной зависимости релаксации напряжений, вязкости и характеристик разрушения (долговечности и разрывного напряжения). Исследовались несшитые и сшитые неполярные эластомеры: бутадиенстирольный СКС-30 (T_c=—58 °С), бутадиенметилстирольный СКМС-10 (T_c=—72 °С) и др. Условия опытов охватывали широкий диапазон (несколько порядков) напряжений и деформаций растяжения и сдвига. Все исследования проводились для каждого эластомера на образцах, полученных в одних и тех же технических режимах (переработки и вулканизации).

В эластомере выше T_c действуют два основных релаксационных механизма. Один из них, α-процесс (см. рис. 7.2), связан с молекулярной подвижностью свободных сегментов и цепей, не входящих в микроблоки надмолекулярных структур (физические узлы). Он ответственен за релаксационные процессы в переходной области от стеклообразного к высокоэластическому состоянию и за быструю высокоэластическую деформацию выше температуры стеклования. Другой механизм относится к λ-процессам (см. рис. 7.2), наблюдаемым в области высокоэластического плато и ответственным за медленную высокоэластическую деформацию. Процессы λ-релаксации возникают благодаря существованию в полимере различных типов микроблоков (упорядоченных микрообластей) термофлуктуационной природы. Эти процессы характеризуются различными временами релаксации и одной и той же энергией активации. Они играют основную роль в разрушении эластомеров.

Рис. 7.18. Температурная зависимость вязкости эластомера СКС-30 (несшитого) при напряжениях сдвига:

1 — 0,4·10⁻¹ МПа;
2 — 0,75·10⁻¹;
3 — 0,88·10⁻¹;
4 — 0,10;
5 — 0,115 МПа.



Релаксация напряжения. Из изотерм релаксации напряжения (при растяжении) методами релаксационной спектрометрии (см. [7.1]) можно определить релаксационные переходы выше T_c (λ-переходы) и рассчитать их времена релаксации τ_i (i=1, 2, ...), температурная зависимость которых описывается уравнением (7.1). Это уравнение после логарифмирования примет следующий вид:

$$\lg \tau_i = \lg B_i + U/(2,3kT) \qquad (7.21)$$

Экспериментальные данные для одного из эластомеров приведены на рис. 7.17. Как видно, наклон прямых, а следовательно, и энергия активации для всех λ-процессов одна и та же. Она равна 54,5 кДж/моль для СКС-30 и 50,5 кДж/моль для СКМС-10. При этом энергия активации λ-процессов не зависит от того, сшит или не сшит эластомер.

Вязкое течение. Вязкое течение, при котором разрушаются все физические узлы (микроблоки) молекулярной сетки эластомера, в том числе и самые прочные (λ_3-узлы), контролируется самым медленным λ_3-процессом. Вязкость эластомеров определяли на ротационном вискозиметре в области малых скоростей деформации. Как следует из данных, приведенных на рис. 7.18, температурный коэффициент логарифма вязкости в уравнении $\eta=\eta_0 \exp(U/kT)$ не зависит от напряжения сдвига. Энергия активации вязкого течения эластомера СКС-30 равна 55,5 кДж/моль, а СКМС-10 — 52,5 кДж/моль. Эти значения практически совпадают с энергией активации λ-процессов релаксации.

Рассмотрим теперь прочностные характеристики тех же эластомеров.

Долговечность. Временная зависимость прочности эластомеров подчиняется уравнению долговечности (7.18), где τ — долговечность при заданных растягивающих истинных напряжениях σ=const; U—энергия активации процесса разрушения, не зависящая от температуры и напряжения. При заданной температуре уравнение принимает вид степенного закона (7.17). В лога-

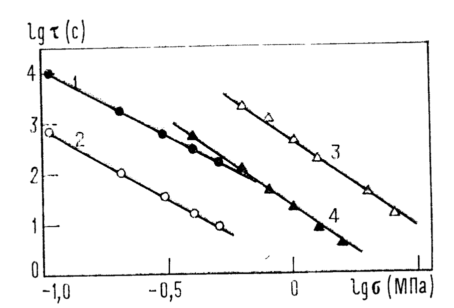


Рис. 7.19. Зависимость долговечности эластомера СКС-30 от напряжения растяжения для несшитого (1, 2) и сшитого (3, 4) образцов при температурах 60 °С (1, 3) и 120 °С (2, 4). Содержание серы в сшитом образце — 2%, число поперечных химических связей (узлов сетки) $N=1{,}95\cdot10^{20}$ см$^{-3}$.

рифмических координатах степенной закон запишется в виде:

$$\lg\tau = \lg C_1 - b\lg\sigma \qquad (7.22)$$

Из рис. 7.19 видно, что экспериментальные данные в логарифмических координатах действительно ложатся на прямые. Постоянная b, найденная из наклона прямых, не зависит от температуры и для СКС-30 равна 3,4 для сшитого полимера (2% S, $N=1{,}95\cdot10^{20}$ узлов/см^3 и 2,7 для несшитого (табл. 7.2). В случае СКМС-10 она равна 3,2 для сшитого (2% S, $N=2{,}3\cdot10^{20}$ узлов/см^3) и 2,6 для несшитого эластомера. При изменении степени поперечного сшивания (рис. 7.20) постоянная b изменяется, но слабо. Энергия активации определена для этих же образцов из наклона прямых в координатах $\lg\tau - 1/T$ (рис. 7.21) и равна 56,0 кДж/моль для сшитого (2% S) и 55,0 кДж/моль для несшитого СКС-30. Такое же совпадение (в пределах точности измерения $\pm2{,}0$ кДж/моль) с энергией активации релаксационных процессов наблюдается и для СКМС-10, энергия активации процесса разрушения которого равна для сшитого (2% S) эластомера составляет 52,0, а для несшитого — 51,0 кДж/моль.

Отсюда следует, что кинетика процесса разрушения эластомера определяется главным образом не разрывом поперечных химических связей, происходящим на последнем этапе микрорасслоения, а вязкоупругими процессами в местах концентра-

ТАБЛИЦА 7.2. **Постоянные в уравнениях долговечности и разрывного напряжения для эластомеров СКС-30 (в числителе) и СКМС-10 (в знаменателе) и их вулканизатов**

Постоянные	Эластомер	Вулканизат
b	2,7/2,6	3,4/3,2
$m=1+b$	3,7/3,6	4,4/4,2
lg C	—7,2/—6,7	—5,8/—5,5
U, кДж/моль	55,0/51,0	56,0/52,0

Примечание. Численные значения C приведены по формуле (7.18) при τ в секундах и σ в кгс/см^2.

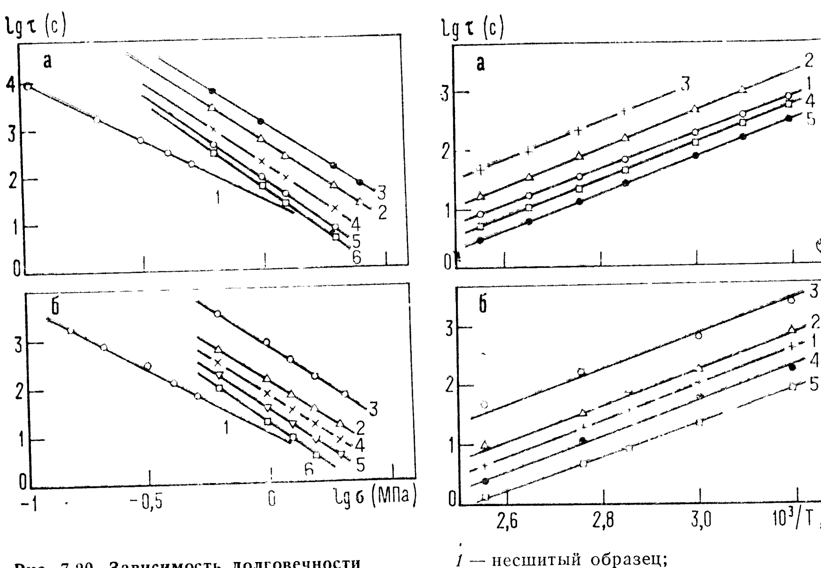


Рис. 7.20. Зависимость долговечности от напряжения растяжения бутадиенстирольного эластомера СКС-30 (а) и бутадиенметилстирольного эластомера СКСМ-10 (б):

1 — несшитый образец;
2–6 — сшитые образцы с числом поперечных химических связей от $0{,}3\cdot10^{20}$ до $5{,}4\cdot10^{20}$ см$^{-3}$.

Рис. 7.21. Температурная зависимость долговечности эластомеров СКС-30 (а) и СКМС-10 (б):

1 — несшитый образец; *2, 4, 5* — образцы с содержанием серы 0,5; 3 и 6% соответственно; *3* — образец с 2% S и числом узлов N, равным $1{,}95\cdot10^{20}$ см$^{-3}$ (*а*) и $2{,}3\cdot10^{20}$ см$^{-3}$ (*б*).

ции напряжения (в очагах разрушения). Таким образом, вклад релаксационных процессов в кинетику разрушения полимеров в высокоэластическом состоянии является определяющим, в отличие от хрупкого и квазихрупкого разрушения, где основной вклад в кинетику разрушения дают термофлуктуационные разрывы химических связей полимерных цепей.

Разрывное напряжение. Пользуясь критерием Бейли (6.51), можно на основании уравнения долговечности (7.18), рассчитать прочностные характеристики при других режимах деформации. На практике для эластомеров распространенным является режим постоянной скорости деформации растяжения $\dot\varepsilon = d\varepsilon/dt$ реализуемый на разрывных машинах. Применение критерия Бейли приводит к уравнению для истинного разрывного напряжения:

$$\sigma_{\text{р}} = A_0\dot\varepsilon^{1/m}\exp\frac{U}{mkT} \qquad (7.23)$$

где $m=1+b$; b — константа, входящая в уравнение долговечности (7.18); U — энергия активации процесса разрушения; $A_0=(mCE)^{1/m}$, где C — постоянная в уравнении (7.18); E — модуль высокоэластичности, строго говоря зависящий от скорости деформации растяжения эластомера; однако измене-

ние модуля в пределах скоростей деформации от 10^{-5} $с^{-1}$ до 10^{3} $с^{-1}$ несущественно (для сшитых эластомеров меньше, чем в два раза.

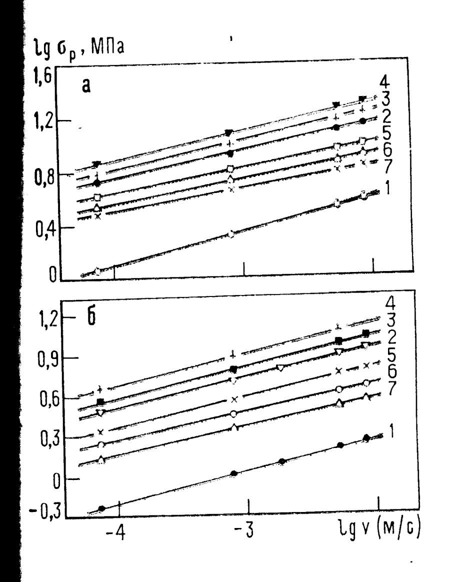
Это уравнение согласуется со степенным законом (7.20), ранее найденным из экспериментальных данных. Как видно, температурная зависимость прочности $\sigma_р$ следует экспоненциальной зависимости, но с тем принципиальным отличием, что в показатель экспоненты входит постоянная $m>1$. В прежних работах [6.47—6.49] считалось, что $m=1$.

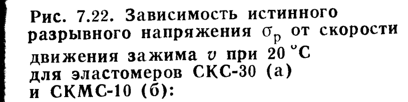
Из данных по долговечности СКС-30 следует (см. табл. 7.2), что $m=4{,}4$ для сшитых (2% S) и $m=3{,}7$ для несшитых эластомеров. Но значения m можно найти независимо из опытов по разрывной прочности по наклонам прямых в координатах $\lg\sigma_р - \lg v$ (рис. 7.22). Зависимость m от числа поперечных химических связей N в единице объема приведена на рис. 7.23 для обоих эластомеров. Для СКС-30 значения m несколько больше, чем для СКМС-10. Как видно, для эластомеров постоянная m слабо зависит от содержания серы и числа N. Для СКС-30 (для 2% S) $m=4{,}4$. Следовательно, значения m, найденные из долговечности и разрывной прочности, совпадают. Для несшитого эластомера СКС-30 $m=3{,}7$, причем постоянная в том и другом случае не зависит от температуры в интервале 20—120 °С.

Из уравнения (7.23) следует, что в координатах $\lg\sigma_р - 1/T$ данные должны ложиться на прямые, что и подтверждается (рис. 7.24) в широком температурном интервале, соответствующем высокоэластическому плато эластомера. Линейные участки наблюдаются при всех скоростях растяжения. В соответствии с уравнением (7.23), значения $\operatorname{tg}\alpha$ должны быть равны $U/(2{,}3mk)$.

Отсюда по уже известному m можно вычислить энергию активации. Последняя для несшитых и сшитых (2% S) эластомеров СКС-30 составляет 54,5 кДж/моль. Одна из причин сходства механизмов разрушения несшитых и сшитых эластомеров, вероятно, заключается в существовании у несшитых эластомеров физических узлов, выполняющих функцию узлов сшивания химически сшитого эластомера. Коэффициент m и энергия активации, входящая в уравнения долговечности и разрывной прочности, были определены и для эластомера СКМС-10 (см. табл. 7.2).

Следует ожидать, что инвариантность энергии активации будет наблюдаться в тех опытах, длительность которых находится в интервале времен, соответствующих временам λ-процессов релаксации, т. е. в области высокоэластического плато, расположенного выше температуры стеклования и ниже температуры текучести (для несшитого) или температуры химической релаксации (для сшитого) эластомера. С другой стороны, известно, что степенной закон долговечности выполняется примерно в том же температурном интервале. Как следует из рис. 7.24, пря-




Рис. 7.22. Зависимость истинного разрывного напряжения $\sigma_р$ от скорости движения зажима v при 20 °С для эластомеров СКС-30 (а) и СКМС-10 (б):

1 — несшитый образец;
2—7 — образцы с содержанием серы от 0,5 до 6,0% и числом узлов N, от $0{,}26\cdot10^{20}$ до $5{,}9\cdot10^{20}$ $см^{-3}$;
4 — образец с 2% S и числом узлов N, равным $1{,}95\cdot10^{20}$ $см^{-3}$ (*а*) и $2{,}3\cdot10^{20}$ $см^{-3}$ (*б*).

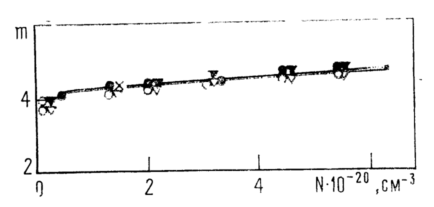


Рис. 7.23. Значения постоянной m для СКС-30 (черные точки) и СКМС-10 (светлые точки) в зависимости от степени поперечного сшивания N, полученные двумя способами:

●, ○ — из зависимости $\lg\sigma_р - \lg\dot\varepsilon$;
▲, △ — из соотношения $m=1+b$, где b определено из зависимости $\lg\tau - \lg\sigma$.

молинейные участки соответствуют уравнению (7.23) при $\dot\varepsilon = \mathrm{const}$ в некотором интервале температур. При высоких температурах линейность хода зависимости нарушается и разрывное напряжение резко падает, при низких же температурах оно растет. Из этих данных следует существование верхней и нижней температурных границ линейного хода зависимости $\lg\sigma_р$ от $1/T$.

Таким образом, эластомер характеризуется тремя областями прочностного поведения, причем в области *II* выполняется степенной закон долговечности. Области *I* и *III* являются переходными (к стеклообразному и вязкотекучему состоянию), механизмы разрушения в них будут иными.

Данные об энергии активации рассматриваемых процессов в области *II* получены в различных диапазонах напряжений и деформаций сдвига и растяжения для сшитых и несшитых эластомеров СКС-30 и СКМС-10. Эти данные обобщены на рис. 7.25. Из рисунка видно, это энергии активации различных релаксационных процессов и процессов разрушения исследуемых эластомеров в пределах ошибок измерения совпадают и равны: для СКС-30 — 54,5 кДж/моль, для СКМС-10 — 50,5 кДж/моль. Из этого следует, что коэффициенты температурной зависимости вязкости, релаксации напряжения и долговечности одинаковы в

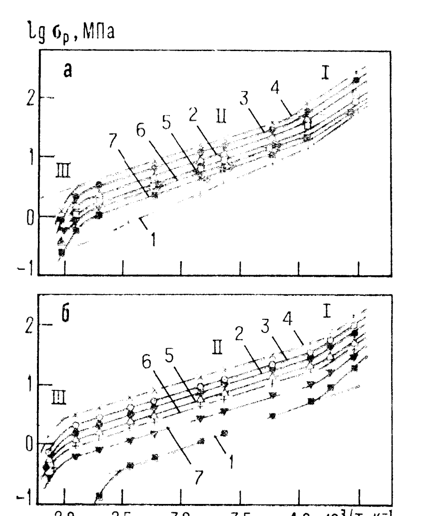


Рис. 7.24. Температурная зависимость истинного разрывного напряжения $\sigma_р$ при скорости движения зажима $v=8{,}4\cdot10^{-3}$ м/с эластомеров СКС-30 (а) и СКСМ-10 (б) с различной степенью поперечного сшивания. Кривые 1—7 — см. рис. 7.22 (области *I—III* — см. в тексте).

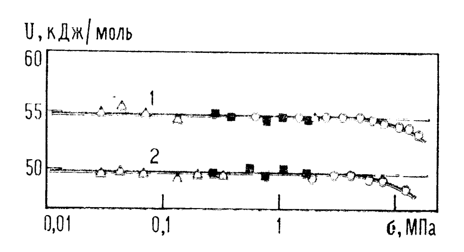


Рис. 7.25. Энергия активации различных процессов в эластомерах СКС-30 (1) и СКСМ-10 (2) в широком интервале напряжений (около трех порядков) по данным исследования:
□ — вязкого течения и долговечности;
○ — разрывной прочности $\sigma_р$;
△ — λ-процессов релаксации.

широком диапазоне приложенных напряжений (от 0,01 до 8—10 МПа). Что касается разрывного напряжения, то его температурный коэффициент определяется отношением U/m, где U — энергия активации процесса разрушения, $m=1+b$, а в b — константа, входящая в уравнение долговечности.

Как видно из рис. 7.25, в области напряжений, больших 8 МПа, энергия активации снижается. Такая тенденция к снижению может быть объяснена влиянием относительно больших напряжений. Действительно, согласно известной теории Эйринга, эффективная энергия активации подвижности кинетических единиц в поле механических сил равна $U—a\sigma$, где a — объем кинетической единицы, σ — напряжение растяжения. В нашем случае кинетической единицей является сегмент макромолекулы, для которого $a\approx10^{-21}$ см³. Для напряжений $\sigma<8$ МПа величина $a\sigma$ мала по сравнению с энергией активации U. При $\sigma>10\div15$ МПа величина $a\sigma\approx4\div5$ кДж/моль и больше, что уже заметно снижает энергию активации (константа m при этом уменьшается от 4,4 до 4,2 для СКС-30). Этот вывод следует и из теории нелинейных релаксационных процессов, предложенной автором и Сидоровой и описывающей влияние на U растягивающих напряжений [7.124].

Таким образом, данные, полученные при исследовании температурно-временных зависимостей комплекса важнейших механических характеристик сшитых и несшитых эластомеров, таких как релаксация напряжения, вязкое течение, процессы разрушения (долговечность и разрывное напряжение), и их анализ приводят к выводу, что выше температуры стеклования $T_с$ и ниже температуры пластичности $T_п$ температурная зависимость релаксационных процессов и разрушения характеризуются одной и той же величиной энергии активации, не зависящей от степени поперечного сшивания (вплоть до содержания 6% S), но различной для различных эластомеров. Эта же энергия активации характерна и для λ-процессов релаксации в эластомерах, наблюдаемых на спектрах времен релаксации. Из этого следует, что механизмы релаксационных процессов и разрушения неполярных эластомеров определяются перестройкой и разрушением надмолекулярных и надсегментальных структур — физических узлов молекулярной сетки эластомера. Различие между исследуемыми процессами выражается предэкспоненциальными коэффициентами в уравнениях для вязкости, релаксации напряжения и долговечности. Разрывное напряжение, в соответствии с теорией, характеризуется более слабой (в m раз) температурной зависимостью.

Энергия активации всех указанных процессов инвариантна относительно напряжений (до 10 МПа), деформации растяжений (до 300%) и не зависит от того, сшит или несшит эластомер. Кроме того, установлены границы температурно-силового диапазона инвариантности энергий активации процессов вязкоупругости и разрушения. Совпадение энергий активации различных процессов в этих границах свидетельствует об общности природы процессов релаксации и разрушения в высокоэластическом состоянии. Полученная корреляция прочностных и релаксационных характеристик эластомеров позволяет прогнозировать прочностные свойства эластомеров по данным их релаксационной спектрометрии, учитывая, что аналогичные релаксационные, реологические свойства и степенной закон долговечности наблюдаются и для других эластомеров [7.107—7.109].

Большое практическое значение имеет разработка конкретных методов прогнозирования свойств эластомеров по данным релаксационной спектрометрии. Одна из таких методик для экспресс-расчета и прогнозирования долговечности резин по данным, полученным на разрывной машине в стандартных условиях, рекомендована в работе [7.123].

Особенности релаксационной природы разрушения полярных эластомеров

К полярным эластомерам относятся бутадиен-нитрильные каучуки СКН-18, СКН-26 и СКН-40. Релаксационные спектры их отличаются от спектров неполярных эластомеров тем, что наряду с λ-релаксационными переходами наблюдается еще и π-процесс. В этих эластомерах между полярными группами макро-

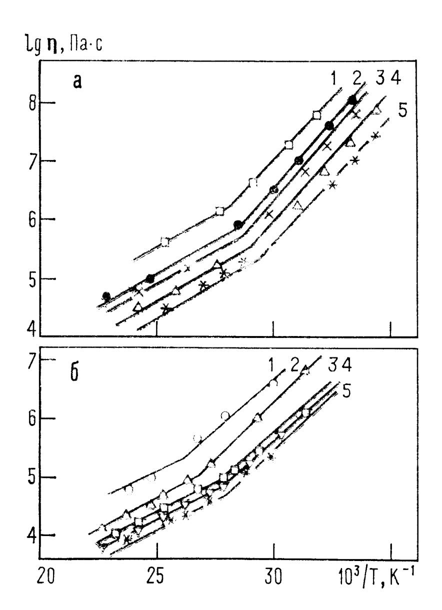


Рис. 7.26. Температурная зависимость вязкости эластомеров СКН-40 (а) и СКН-26 (б) при различных напряжениях сдвига $\times 10^2$:

1 — 5 МПа; *2* — 10; *3* — 15; *4* — 20; *5* — 25 МПа.

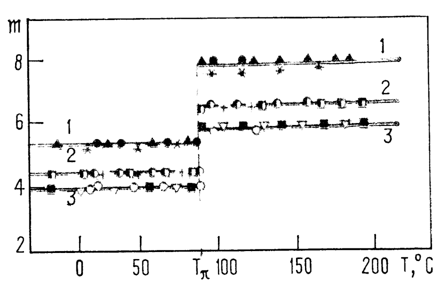


Рис. 7.27. Температурная зависимость постоянной m в уравнении разрывного напряжения (7.23) для полярных эластомеров СКН-40 (1), СКН-26 (2) и СКН-18 (3). Данные получены тремя способами: из зависимостей $\lg \sigma_p - \lg \dot{\varepsilon}$, из зависимостей $\lg \sigma_p - 1/T$ и из соотношения $m=1+b$ (где b получено из опытов по долговечности), которым соответствуют три вида точек для каждого эластомера.

молекул (в бутадиен-нитрильных эластомерах — группами CN) возникают локальные диполь-дипольные поперечные связи, которые являются одним из видов физических узлов молекулярной сетки эластомера. Они более стабильны, чем микроблоки надмолекулярной структуры, образованные полибутадиеновыми участками цепей, и менее стабильны, чем химические поперечные связи. В результате π-процесс (см. рис. 7.2), обусловленный подвижностью локальных диполь-дипольных связей, характеризуется временем релаксации τ большим, чем времена релаксации λ-процессов, и меньшим, чем времена химической релаксации сшитого эластомера δ_S и δ_C.

Исследовались [7.125, 7.126] несшитые и сшитые бутадиен-нитрильные каучуки с различным содержанием нитрильных групп в цепях (18, 26 и 40%). Характеристики процессов разрушения сопоставлены с релаксационными данными (спектрами времен релаксации, спектрами внутреннего трения и вязкостью).

Для всех бутадиен-нитрильных эластомеров [7.127] λ-процессы характеризуются энергией активации 50 кДж/моль, а π-процесс — энергией активации 88—96 кДж/моль, независимо от концентрации нитрильных групп в полимерной цепи. Релаксационный π-переход наблюдался и на температурной зависимости механических потерь (спектр внутреннего трения). При частоте деформации $\nu=2{,}4\cdot10^{-3}$ с$^{-1}$, например, температура перехода $T_\pi=85$ °С. Зависимость логарифма вязкости $\lg \eta$ от обратной температуры $1/T$ для неполярных эластомеров представляет со-

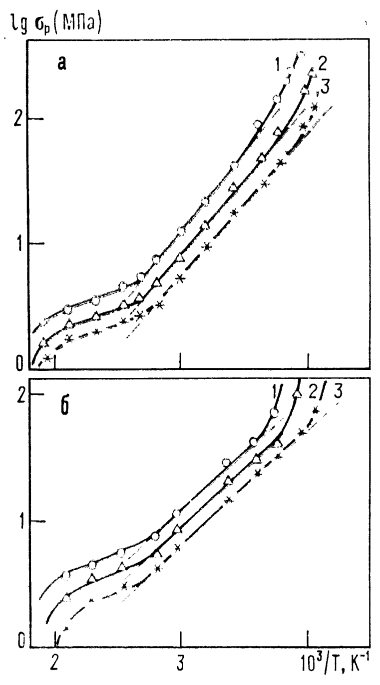


Рис. 7.28. Температурные зависимости истинного разрывного напряжения σ_p сшитых эластомеров СКН-40 (а) и СКН-26 (б) при различных скоростях деформации растяжения $\dot{\varepsilon}$:

1 — 0,34 с$^{-1}$; *2* — 0,34·10^{-1}; *3* — 0,34·10^{-2} с$^{-1}$.

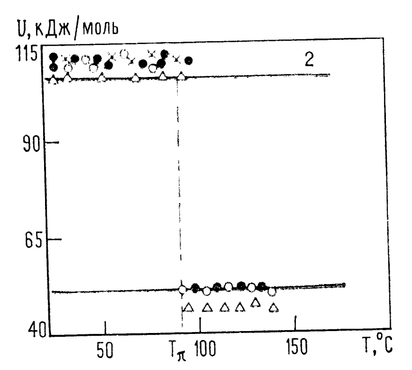


Рис. 7.29. Энергия активации различных процессов в эластомере СКН-40 ниже и выше температуры релаксационного перехода T_π (уровень 1 соответствует энергии активации λ-процессов, уровень 2 — π-процесса):

△ — вязкое течение; ● — долговечность; × — разрывное напряжение несшитого эластомера; ○ — разрывное напряжение сшитого эластомера.

бой при заданном напряжении прямую. В отличие от этого, для бутадиен-нитрильных эластомеров [7.127, 7.128] аналогичная зависимость характеризуется двумя линейными участками (рис. 7.26), и, следовательно, различными энергиями активации выше и ниже точки излома (температуры перехода T_π). Энергия активации выше T_π не зависит, а ниже T_π зависит от концентрации нитрильных групп. Это свидетельствует о разрушении всех диполь-дипольных узлов при высоких температурах. Высокотемпературное значение энергии активации (46—50 кДж/моль) практически совпадает с энергией активации λ-процессов релаксации, которая одинакова для всех бутадиен-нитрильных каучуков (50 кДж/моль).

Оказывается, что и температурная зависимость долговечности в координатах $\lg \tau - 1/T$ представляет собой две прямые, пересекающиеся при 90±5 °С. Существование двух линейных участков, как и в случае вязкости, соответствует разным значениям энергии активации при низких и высоких температурах. Энергия активации процесса разрушения совпадает с энергией активации вязкого течения и не зависит от того, сшит или не сшит эластомер. Из зависимостей $\lg \tau$ от $\lg \sigma$ для температур ниже и

выше T_π определен коэффициент b в уравнении (7.22), а следовательно, и показатель $m=1+b$. Эти данные приведены на рис. 7.27.

При испытании на разрывной машине задается постоянная скорость деформации, а измеряется разрывное напряжение. Данные, полученные при различных скоростях деформации и температурах для двух эластомеров, приведены на рис. 7.28. И здесь наблюдается температурная зависимость, состоящая из двух линейных участков, разделенных температурой T_π. Для определения энергии активации из наклона линейных участков необходимо знать показатель m, который можно найти двумя методами: либо из наклона прямых в координатах $\lg\sigma_р - \lg\dot{\varepsilon}$, либо из данных по долговечности в координатах $\lg\tau - \lg\sigma$, из которых находится коэффициент b, а затем и m (см. рис. 7.27).

Из приведенных данных следует, что температура излома на температурных зависимостях долговечности и разрывного напряжения соответствует температуре релаксационного π-процесса. Из рис. 7.27 видно, что $T_\pi=90\,°C$. Время релаксации π-процесса при этой температуре может быть рассчитано по формуле (7.1), где для бутадиен-нитрильных эластомеров $B_i=4\cdot10^{-11}$ с, $U=92$ кДж/моль [7.127]. После подстановки в эту формулу $T_\pi=363$ К найдем, что $\tau_\pi=6\cdot10^2$ с. С другой стороны, α-переход при температуре механического стеклования T_α характеризуется при обычных условиях опыта значением времени релаксации $\tau_\alpha=10^2\div10^3$ с. Очевидно, что совпадение времен релаксации τ_π и τ_α при соответствующих температурах перехода не случайно и свидетельствует о том, что эти процессы по своей природе аналогичны. Так, если переход через температуру T_α связан с размораживанием подвижности свободных сегментов, то переход через температуру T_π связан с распадом под действием теплового движения локальных диполь-дипольных связей.

При температуре перехода T_π скачком изменяется не только коэффициент m, но и энергия активации (рис. 7.29). Ниже температуры перехода эластомер (СКН-40) характеризуется близкими значениями энергии активации для различных π-процессов (96—100 кДж/моль). Практически эта же величина (96 кДж/моль) отвечает релаксационному π-процессу у этого эластомера. Выше T_π энергия активации процессов разрушения совпадает с энергией релаксационного λ-процесса (50 кДж/моль). Эти данные приводят к выводу о релаксационной природе процессов разрушения в полярных эластомерах выше температуры стеклования и о ведущей роли межмолекулярных взаимодействий в полярных эластомерах. Следовательно, природа процессов разрушения в полярных эластомерах является релаксационной и определяется двумя релаксационными процессами: λ-процессом, наблюдаемым как в неполярных, так и в полярных эластомерах, и π-процессом, характерным только для полярных эластомеров.

Энергия активации всех процессов выше T_π одинакова (46—50 кДж/моль), независимо от концентрации нитрильных групп. Вероятно, это связано с тем, что при высоких температурах сетка, образованная диполь-дипольными физическими узлами, распадается. Однако ниже T_π картина иная. Энергия активации вязкого течения и процессов разрушения возрастает с увеличением концентрации нитрильных групп в эластомере. Обращает на себя внимание следующая закономерность. Для эластомера СКН-18 энергия активации этих процессов (55 кДж/моль) лишь немного больше, чем энергия активации λ — процесс релаксации (50 кДж/моль), которая не зависит от концентрации нитрильных групп. У этого эластомера число локальных диполь-дипольных узлов мало и π-процесс релаксации слабо сказывается на свойствах полимера. Для эластомера СКН-26 энергия активации процесса разрушения (71 кДж/моль) уже значительно больше, но все еще ниже, чем энергия активации π-процесса. Наконец, для эластомера СКН-40 с большой концентрацией нитрильных групп энергии активации вязкого течения и процесса разрушения ниже T_π (96—100 кДж/моль) совпадают с энергией активации π-процесса (96 кДж/моль). Очевидно, что механические свойства ниже T_π определяются молекулярной сеткой, образованной диполь-дипольными узлами.

По данным [7.129], полярные бутадиен-нитрильные эластомеры при низких температурах — от —100 до —160 °С, т. е. в области квазихрупкого разрушения ($T_c=-20\div40\,°C$),— ведут себя аналогично полимерным стеклам в неориентированном состоянии и полимерными пленками в ориентированном состоянии (степень вытяжки $\alpha=8$). Так, для эластомера СКН-40 в неориентированном состоянии $\gamma=1{,}1\cdot10^{-18}$ мм^3, что очень близко к $\gamma=1{,}08\cdot10^{-18}$ мм^3 для ПММА в квазихрупком состоянии. В ориентированном состоянии γ меньше в 4—5 раз, что свидетельствует об упрочнении, происходящем при ориентации. Энергия активации процесса разрушения не зависит от степени ориентации и равна 134 кДж/моль, что совпадает с данными для ПММА в квазихрупком состоянии. Таким образом, бутадиен-нитрильные эластомеры являются уникальными в том смысле, что их долговечность исследована в столь широком диапазоне температур (от —100 до +200 °С) и что были прослежены релаксационные механизмы в них от термофлуктуационных механизмов при низких температурах до релаксационных механизмов при высоких температурах (см. табл. 7.1).

Разрушение эластомеров выше температуры пластичности

На рис. 7.1 область *VI* соответствует пластическому состоянию полимеров. В области пластического состояния от температуры пластичности $T_п$ до температуры текучести $T_т$ при напряжениях, меньших предела пластичности $\sigma_п$, разрушение происходит

по механизму, аналогичному рассмотренному выше механизму разрушения эластомеров в высокоэластическом состоянии, а при $\sigma \geqslant \sigma_п$ в результате потери устойчивости и необратимого (вязкого) течения перед разрывом образуется шейка. Разрыв образца при растяжении происходит в шейке, которая по своей природе отличается от шейки, образующейся при вынужденной высокоэластической деформации, так как в последнем случае потеря устойчивости происходит в результате высокоэластической деформации в отсутствие необратимой деформации. Выше температуры текучести $T_т$ сразу начинается вязкое течение полимера. Эта проблема подробно рассмотрена в монографии [5.7].

Релаксационные процессы в полимерах влияют на процессы разрушения во всех прочностных состояниях, включая и атермический процесс разрушения. В различных температурных областях полимера (см. рис. 7.1) наблюдаются три основных механизма разрушения: атермический, термофлуктуационный и релаксационный (см. табл. 7.1). В кристаллических полимерах ниже температуры плавления наблюдаются первые два механизма. При атермическом механизме (область самых низких температур) тепловое движение не может оказать существенного влияния на прочность полимера, так как время ожидания флуктуации $\tau_ф$ превышает время атермического разрушения $\tau_к$. Однако слабое тепловое движение в этой области температур приводит к мелкомасштабным релаксационным переходам. Такие переходы характеризуются слабыми максимумами механических и диэлектрических потерь (γ- и β-переходы) и вызывают увеличение энергии разрушения и прочности в областях переходов. В наиболее чистом виде термофлуктуационный механизм проявляется в области хрупкого разрушения, хотя и здесь возможны слабые γ- и β-переходы, приводящие к неупругим эффектам в концевых зонах микротрещин в отсутствие высокоэластической деформации. Последняя наблюдается в концевых зонах микротрещин при переходе через температуру $T_{хр}$ и выше, в области квазихрупкого разрушения. В итоге перенапряжения в концевой зоне сильно снижаются, но термофлуктуационный механизм разрушения остается тем же, что и при хрупком разрыве.

С точки зрения релаксационной спектрометрии, термофлуктуационный разрыв химических связей есть δ-процесс химической релаксации (для карбоцепных полимеров δ_C-процесс). Но отличие заключается в том, что при разрушении δ_C-процесс протекает в нелинейной области под действием больших напряжений, смещающих процесс химической релаксации. Поэтому энергию активации химической релаксации $U\delta_C$ можно сопоставить с «нулевой» энергией активации U_0 процессов разрушения твердых полимеров. На рис. 7.30 собраны все данные (см. табл. 2.1 и 5.2—5.4) об энергии активации процесса разрушения (*I*), процесса термодеструкции по данным пиролиза (*II*) и по данным масс-спектрометрии (*III*), а также приведенные в этой главе

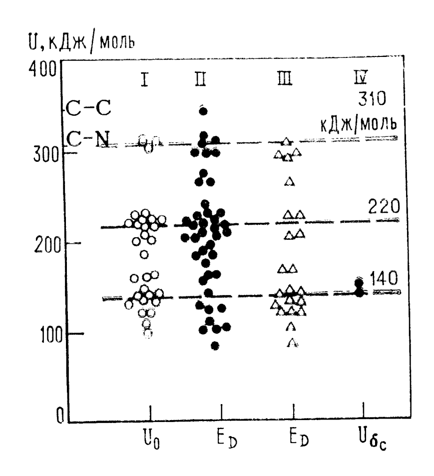


Рис. 7.30. Энергия активации различных процессов распада химических связей (главным образом, связей С—С в полимерных цепях). Пояснения в тексте.

данные об энергии активации δ_C-процесса химической релаксации (*IV*). Обнаружены три уровня энергии активации распада химических связей в полимерах: отвечающий распаду слабых связей (140 кДж/моль), прочных связей С—С (220 кДж/моль) и высокопрочных связей С—С (310 кДж/моль). Методами релаксационной спектрометрии наблюдался процесс релаксации с энергией активации, близкой к $E_D = 140$ кДж/моль, т. е. соответствующий низшему $E_D^{(1)}$-процессу деструкции. В связи со сказанным термофлуктуационный механизм можно назвать химическим релаксационным процессом при разрывных напряжениях. К группе релаксационных механизмов разрушения (см. табл. 7.1), следует относить механизмы, на которые влияют не химические, а физические процессы релаксации (α-, λ- и π-процессы).

Точно также с точки зрения релаксационной спектрометрии $T_{хр}$ есть температура α-релаксационного перехода, для которого T_α снижена под действием высоких напряжений в концевой зоне до трещины до температуры $T_\alpha = T_{хр}$. Следовательно, при квазихрупком разрушении α-процесс релаксации заметно влияет на прочность. Роль α-процесса (сегментальной подвижности в полимерах) становится еще более существенной выше температуры квазихрупкости $T_{кхр}$ вплоть до температуры стеклования $T_с$. Растрескивание пластмасс с образованием трещин «серебра» (крейзов) определяется вязкоупругими процессами (расслоением материала концевой зоны на микротяжи и их вытяжкой).

Выше $T_с$ в высокоэластическом состоянии релаксационная природа разрушения полимеров и роль межмолекулярных взаимодействий проявляются наиболее ярко, а относительный вклад в долговечность термофлуктуационного механизма разрыва химических связей становится малым. Ведущим процессом разрушения становится процесс преодоления межмолекулярных взаимодействий и расслоение материала на макротяжи, которые тем крупнее, чем реже химическая сетка сшитого эластомера (наи-

более крупные макротяжи образуются у несшитого эластомера).

Долговечность полимеров выше T_c определяется λ-процессами релаксации, ответственными за медленные физические процессы релаксации в эластомерах и вязкое течение. Энергия активации всех процессов вязкоупругости (включая вязкое течение) и разрушения эластомеров одна и та же. Для полярных эластомеров ниже температуры T_π долговечность и вязкость контролируются π-релаксационным процессом (распад дипольных узлов), а выше T_π — по-прежнему λ-процессами релаксации.

Эти релаксационные механизмы, связанные с межмолекулярными взаимодействиями, наблюдаются и выше температуры пластичности $T_п$ (см. рис. 7.1), но только при напряжениях меньших, чем предел пластичности $\sigma_п$. При температурах выше температуры текучести $T_т$ при всех напряжениях $\sigma > 0$ наблюдается только вязкое течение.

При циклических нагружениях вязкоупругие деформации в вершинах трещин приводят к локальным разогревам, что ускоряет процесс разрушения (циклическая усталость).

Как уже отмечалось в гл. 4, в этой монографии специально не рассматривались вопросы долговечности полимерных материалов с внутренними напряжениями, которые особенно велики в полимерных покрытиях, где в результате незавершенности релаксационных процессов при сушке или отверждении возникают остаточные растягивающие напряжения. Эти процессы, а также прочность и долговечность полимерных покрытий рассмотрены в монографиях Зубова и Сухаревой [7.130] и Санжаровского [7.131]. Осталась вне поля зрения и проблема разрушения полимеров под действием термоупругих напряжений, возникающих в температурных переменных полях. Особенно большую роль эти напряжения играют при хрупком и квазихрупком разрушении, когда их релаксация замедлена. При циклических изменениях температур термоупругие напряжения могут являться основным фактором, определяющим долговечность полимеров (термоциклическая прочность). Эта важная для полимеров проблема рассмотрена Карташовым [7.132], теоретически исследовавшим термокинетику разрушения полимеров.

8 СТАТИСТИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ПРОЧНОСТИ И ДИСКРЕТНЫЕ УРОВНИ ПРОЧНОСТИ И ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

В этой главе будет кратко изложена статистическая теория прочности, дающая объяснение двум фундаментальным фактам, связанным со структурной неоднородностью и дефектностью твердых тел: 1) разброса данных испытаний для одного и того же материала; 2) масштабного эффекта прочности. Однако рассмотрение этих вопросов не является основной целью этой главы. Статистическая теория прочности [1.3, 6.46, 8.1—8.11] обычно использует модель твердого тела с одним типом дефектов, случайно распределенных по размерам и степени опасности. Этой модели соответствует унимодальное распределение прочности (кривая распределения с одним максимумом). Но в монографии [1.3] и предыдущих публикациях показано, что кривые распределения для неорганического стекла и особенно стеклянных волокон полимодальны. Самые последние исследования показали, что полимодальность присуща также полимерным волокнам и пленкам. Из этого следует дискретность прочности полимерных материалов. Основное внимание будет уделено этим результатам, но вначале кратко остановимся на статистической природе прочности твердых тел.

8.1. Статистическая теория прочности и разброс данных испытаний

Для твердых тел характерны две главные статистические закономерности: 1) невоспроизводимость результатов испытаний каждого отдельного образца (детали) данной серии; 2) зависимость прочности от размеров образца (точнее — от размеров напряженной области) при прочих равных условиях изготовления и испытания. Статистические закономерности проявляются тем сильнее, чем более дефектен материал. Поэтому они особенно отчетливо заметны у низкопрочных тел. Для твердых тел с идеальной структурой они не должны наблюдаться.

Основные положения статистической теории можно свести к следующим: 1) в образцах одного и того же материала имеются дефекты различной степени опасности, причем внешне одинаковые образцы, технологически одинаково изготовленные, могут случайно иметь дефекты различной степени опасности; 2) прочность образца в однородно-напряженном состоянии определяется наиболее опасным дефектом; 3) чем больше объем (или поверхность) образца, тем вероятнее присутствие более опасных дефектов.

В связи с этим в работах Афанасьева [8.2] и особенно Волкова [8.5—8.7] получила развитие другая принципиально важная сторона статистической теории прочности. Материал может не иметь явных дефектов в виде микротрещин, но из-за микронеоднородности строения и механических свойств обычно рассматриваемое в теории упругости макроскопически однородное поле напряжений в действительности не является таковым.

Могут встретиться участки как более, так и менее напряженные и даже участки (очень редко), где имеются напряжения одноосного сжатия. При одноосном сжатии, наоборот, очень редко будут встречаться участки, где имеется одноосное растяжение. Если прочность во всех микрообъемах одинакова, разрушаться начнут наиболее перенапряженные микрообъемы. Если же прочность микрообъемов не одинакова, разрушаться начнут одновременно и наиболее напряженные, и наиболее структурно-слабые микрообъемы. При одноосном сжатии возникающие в отдельных микрообъемах напряжения приводят к микроразрывам и образованию трещин. В одной из работ [8, 14] статистическая микромеханика применялась к одноосному сжатию хрупких материалов с начальными микротрещинами. Оказалось, что в этом случае в отличие от растяжения прочность не зависит от имеющейся наиболее опасной микротрещины.

К теории Волкова примыкают работы [8, 15, 8.16], в которых статистические методы применены для решения вопроса о кинетике разрушения. Краус [8.17] предложил термофлуктуационную феноменологическую теорию распределения по размерам микротрещин, возникающих флуктуационно.

К работам этого направления относятся публикации [8.18, 8.19], где предложен метод расчета функции распределения поверхностных микротрещин в неорганических листовых стеклах по кривым распределения долговечности.

В серии работ получены кривые распределения прочности [1.3] и долговечности [8.20] с несколькими максимумами, приводящие к заключению о существовании в стеклах нескольких дискретных уровней прочности и долговечности с большим разбросом данных по прочности. Однако для бездефектных стеклянных волокон (не имеющих поверхностных и объемных дефектов) характерна высокая прочность в атмосферных условиях — 3,0—3,5 ГПа (в вакууме еще выше), практически отсутствует разброс данных (коэффициент вариации 1—2%) и зависимость прочности от длины и толщины волокна [8.21].

В связи с этим отметим, что статистические закономерности характерны не для всех случаев хрупкого разрушения. Образцы с идеальной структурой характеризуются теоретической прочностью σ_m, которая исключает статистический характер разрушения. Далее, бездефектные образцы (высокопрочное состояние материала) характеризуются предельной прочностью σ_n, которая также практически не подчиняется статистическим закономерностям (пример — бездефектное стекловолокно). Для полимеров бездефектные волокна пока не получены, хотя в гл. 3 отмечалось, что получены суперволокна с прочностью, близкой к σ_n.

8.2. Масштабный эффект прочности

Из статистической теории следует, что чем больше объем (или поверхность) образца, точнее, чем больше напряженная область материала, тем меньше прочность. Это наглядно демонстрируется опытами по разрушению полимеров и стекол при вдавливании индентора [8.22, 8.23].

Согласно статистической теории [1.3, 8.1, 8.24—8.30], различие прочностей образцов малых и больших размеров с одной и той же структурой объясняется тем, что в больших образцах вероятность присутствия наиболее опасных дефектов или наиболее опасных микронапряжений больше, чем в малых. В очень малых образцах волокон, например, дефекты больших размеров вообще не могут реализоваться. Поэтому самые низкие уровни прочности очень тонких коротких волокон наблюдать невозможно.

В различных статистических теориях прочности устанавливается связь между размером образца и прочностью (масштабный фактор). Наибольшей известностью пользуется теоретическая формула Вейбулла [8.1, 8.24] (она предложена для изотропных хрупких материалов, структура которых одинакова для больших и малых образцов):

$$\sigma = a/V^{1/n} \qquad (8.1)$$

где σ — наиболее вероятная прочность, совпадающая со средней в случае симметричной функции распределения; a — постоянная, зависящая от материала и вида напряженного состояния; V — объем напряженной области или рабочей части образца; n — константа материала, учитывающая характер распределения дефектов (по Вейбуллу, $n=4$).

Для материалов, прочность которых определяется более опасными поверхностными дефектами, в формулу входит объем поверхностного дефектного слоя или рабочая поверхность S.

В качестве примера [8.31] на рис. 8.1 приведены кривые распределения прочности массивных образцов бутадиенстирольного сшитого эластомера для трех толщин образцов-полосок при

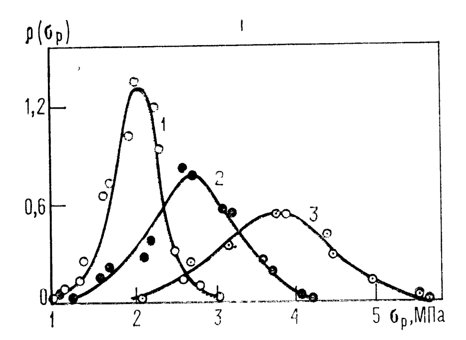


Рис. 8.1. Кривые распределения по прочностям, рассчитанным на начальное сечение образца, для сшитого эластомера СКС-30; толщина образца-полоски:
1 — 2,2 мм;
2 — 1,2;
3 — 0,4 мм.

$H=25$ мм и $L=7$ мм. Для массивных образцов полимеров характерны унимодальные кривые распределения.

Статистическая природа прочности не является единственной причиной проявления масштабного эффекта прочности. Если структура полимера различна в образцах различного размера, то появляется другая причина масштабного эффекта. Исследования, проведенные на листовых стеклах [8.32] и стеклянных волокнах [8.33, 8.38, 8.39], четко выявили наряду со статистической другую природу масштабного эффекта и его анизотропию в образцах, вытягиваемых из стекломассы.

Кроме структурного выявляется еще один масштабный эффект прочности нестатистической природы [8.34—8.37]. В работе [8.37] отмечается, что хотя обычно принцип подобия считают для полимеров применимым, для структурного (технологического) масштабного эффекта прочности он неверен.

Масштабный эффект обнаруживается и в опытах по долговечности. Так, в работе [8.53] исследовалась долговечность полиметилметакрилата при времени нагружения порядка 10^{-6} с (удар) и напряжении растяжения 160 МПа. Оптическим методом (по светорассеянию) наблюдался рост микротрещин до длины 150—200 нм (скорость роста была около 1 м/с). Долговечность составляла $\tau=2\cdot10^{-7}$ с. Если бы рост микротрещины осуществлялся при том же напряжении 160 МПа до длины 1 см, то долговечность была бы равна $\tau=10^{-2}$ с.

В работах [8.54, 8.55] предложен еще один вид масштабного эффекта прочности, который авторы назвали термофлуктуационным. Этот эффект обусловлен случайным характером тепловых флуктуаций, приводящих к разрушению образца. Малый образец прочнее большого не только потому, что в нем встречаются менее опасные дефекты, но и потому, что в нем меньше мест, где возможно термофлуктуационное развитие очага разрушения.

8.3. Дискретный спектр прочности полимерных волокон

Прочность определяется структурой образца, в том числе и типами дефектов (микротрещин). При этом каждому типу дефектов должен соответствовать свой уровень разрывного напряже-

ния. Для наблюдения дискретного спектра прочности необходимо проводить исследование достаточно малых образцов. В массивных образцах тонкие дефекты маскируются большим числом грубых дефектов, и высшие уровни прочности не реализуются.

В этом разделе приводятся статистические данные о результатах исследования спектра прочности капронового волокна. Полученные выводы в той или иной степени применимы и к другим полимерным волокнам.

Структура и дефекты полимерных волокон

Согласно современным представлениям [4.49, 8.40, 8.41] в полимерных волокнах (ориентированных кристаллических полимерах) существует иерархия дискретных структур. Ориентированные цепи образуют первичные надмолекулярные структуры в виде микрофибрилл с поперечными размерами 10 нм и длиной порядка 10^3 нм. Полимерные цепи ориентированы вдоль оси микрофибрилл, которые напоминают, по классификации надмолекулярных структур Каргина и Слонимского [4.48], пачки. Группы микрофибрилл образуют фибриллы с линейными поперечными размерами примерно на порядок большими (100 нм), чем у микрофибрилл. Фибриллы, более сложные вторичные надмолекулярные структуры, образуют в совокупности полимерное волокно. Дискретность строения проявляется не только в поперечном сечении волокна, но и в продольном, так как микрофибриллы состоят из чередующихся кристаллических и аморфных областей. Длина большого периода, включающего кристаллический и аморфный участки, составляет 15—40 нм. Кристаллические области занимают 50—80% длины большого периода. Аморфные участки, являющиеся слабыми местами структуры, имеют длину 3—8 нм. Другими слабыми местами структуры являются концевые области микрофибрилл и фибрилл.

Исследования микромеханики разрушения волокон методом малоуглового рентгеновского рассеяния и другими структурными методами [5.4, 5.54, 8.42—8.44] показали, что под нагрузкой в слабых местах структуры быстро возникают субмикротрещины, причем наибольшее число субмикротрещин имеет длину $l_0\approx10$ нм, что совпадает с поперечным размером микрофибрилл. Образование субмикротрещин под нагрузкой Журков и сотр. [3.37, 3.38, 5.64] объясняют механохимической реакцией разрыва полимерной цепи в аморфных участках, где цепи находятся в перенапряженном состоянии с коэффициентом перегрузки $\varkappa_0=2\div3$. Самыми опасными являются не самые малые, сколько бы их ни было, а самые большие микротрещины в образце. Самая опасная микротрещина приводит к разрыву волокна. Выяснение функций распределения опасных микротрещин по размерам является задачей статистической теории прочности, прямые дифракционные методы исследования больших

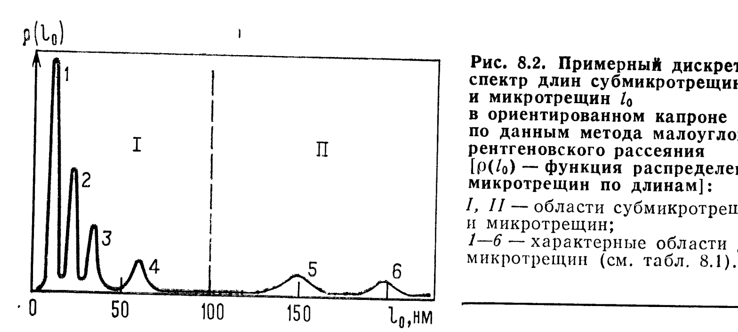


Рис. 8.2. Примерный дискретный спектр длин субмикротрещин и микротрещин l_0 в ориентированном капроне по данным метода малоуглового рентгеновского рассеяния [$\rho(l_0)$ — функция распределения микротрещин по длинам]:
I, II — области субмикротрещин и микротрещин;
1—6 — характерные области длин микротрещин (см. табл. 8.1).

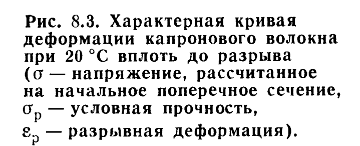
микротрещин мало эффективны. Согласно Петерлину [8.45, 8.46] зародышами микротрещин служат концы микрофибрилл, сосредоточенные в основном на внешних границах фибрилл. Поэтому наиболее опасные микротрещины возникают на стыках концевых областей микрофибрилл и фибрилл, т. е. в наиболее слабых местах структуры волокна. Большинство же возникающих субмикротрещин в микрофибриллах относительно безопасны, так как они блокируются кристаллическими областями соседних микрофибрилл и являются стабильными. Чем больше растягивающее напряжение (или время нагружения), тем больше возникает субмикротрещин, число которых достигает некоторого предельного значения в соответствии с числом слабых мест в микрофибриллах. С увеличением числа субмикротрещин возрастает вероятность их слияния, приводящего к возникновению микротрещин.

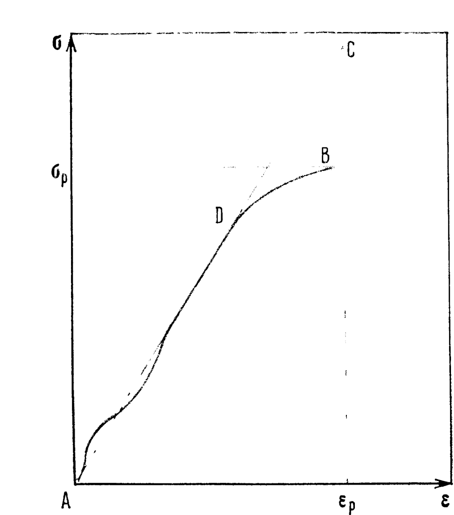
Некоторые субмикротрещины, возникшие в микрофибриллах, могут образовывать субмикротрещины удвоенной, утроенной и т. д. длины, если у двух, трех и т. д. соседних микрофибрилл аморфные области лежат в одной плоскости. В результате появляются субмикротрещины с дискретно распределенными длинами l_{01}, l_{02}, ..., l_{0n} (рис. 8.2).

Дискретный набор субмикротрещин в пленках и волокнах наблюдали Слуцкер и Куксенко с сотр. [5.4, 5.54, 8.42, 8.43]. Так, в капроне наблюдались субмикротрещины длиной 11, 22, 27, 40, 100 и 200 нм, в полипропилене — 21, 50 и 150 нм. Более крупные трещины не могли быть обнаружены из-за ограниченных возможностей малоуглового рентгеновского метода. Субмикротрещины, достигшие длины больше 100 нм, относят к микротрещинам, рост которых обычно и приводит к разрыву волокна. Существование дискретного набора длин субмикротрещин и микротрещин приводит к предположению о дискретности прочности в ориентированных полимерах в виде уровней σ_1, σ_2, ..., σ_n.

Дискретный спектр прочности

Исследовалось разрушение капронового волокна и результаты испытаний обрабатывались статистическими методами [8.47, 8.48]. На разрывной машине при 20 °С для серии образцов (N=


Рис. 8.3. Характерная кривая деформации капронового волокна при 20 °С вплоть до разрыва (σ — **напряжение, рассчитанное на начальное поперечное сечение,** σ_p — **условная прочность,** ε_p — **разрывная деформация).**



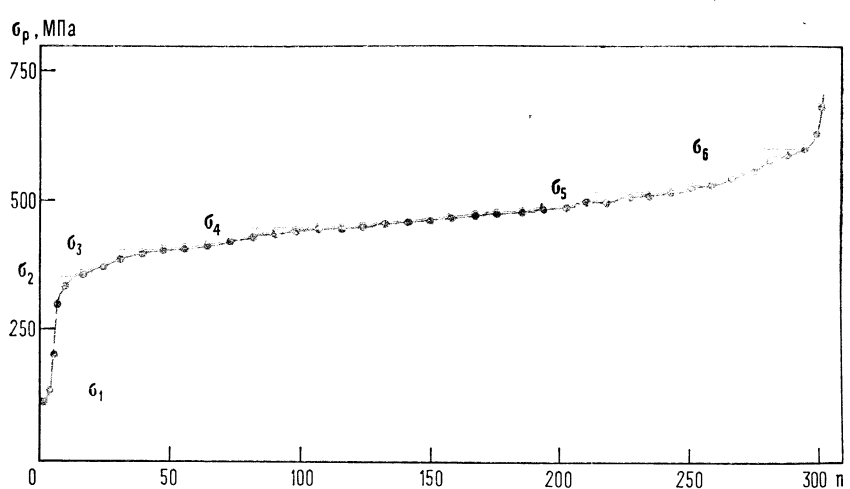


Рис. 8.4. Интегральная кривая распределения по прочностям серии из 300 образцов капронового волокна длиной 20 мм и диаметром 26,4 мкм (σ_1—σ_6 — дискретные уровни прочности, соответствующие площадкам на кривой; n — порядковый номер образца).

=300) длиной L_0=20 мм и средним диаметром d_0=24,6 мкм записывались кривые деформации вплоть до разрыва. На рис. 8.3 приведена характерная кривая деформации (в точке B наступил разрыв). Видно, что на последней стадии наступает неупругая деформация (ползучесть), что указывает на квазихрупкий характер разрыва. Скорость растяжения составляла $8{,}3\cdot10^{-2}$ мм/с. По линейному участку AD кривой деформации для каждого образца был рассчитан модуль упругости. Среднее его значение

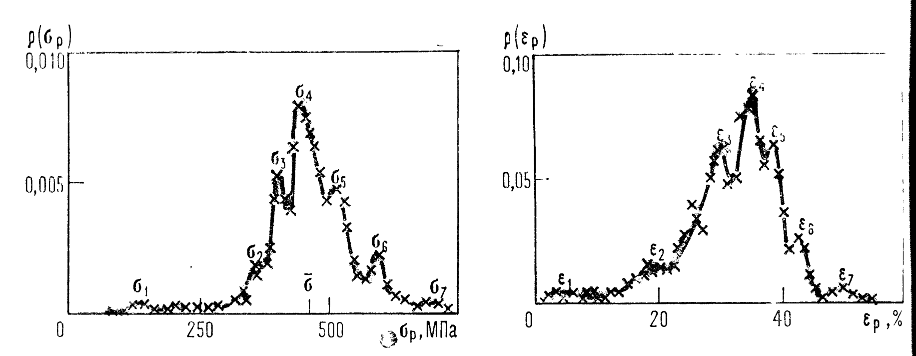


Рис. 8.5. Функция распределения по разрывным напряжениям $\sigma_р$, рассчитанным на начальное поперечное сечение волокна, по данным испытаний серии из 300 образцов длиной 20 мм и диаметром 26,4 мкм при 20 °С на разрывной машине при скорости растяжения $8{,}3\cdot10^{-2}$ мм/с (σ_1 — σ_7 — дискретные уровни прочности).

Рис. 8.6. Функция распределения по разрывным деформациям $\varepsilon_р$ той же серии образцов, что на рис. 8.10.

составляло $2{,}22\pm0{,}1$ ГПа, а в пересчете на истинное фактическое напряжение модуль E был равен примерно 2,60 ГПа, что близко к табличным данным (2,55 ГПа [8.40]), время испытания до разрыва $\tau_р$ — в среднем 85 с. Для каждого образца были определены условная прочность $\sigma_р$ (разрывное напряжение, рассчитанное на начальное поперечное сечение волокна) и разрывная деформация $\varepsilon_р$ (среднее значение $\overline{\varepsilon}_р=35\%$).

При растяжении волокна начальное поперечное сечение S_0 уменьшается до S и истинное (фактическое) напряжение растяжения $\sigma_р^ф$ будет больше условного $\sigma_р$. Зная $\varepsilon_р$, можно рассчитать $\sigma_р^ф$ по формуле [8.47]:

$$\sigma_р^ф = \sigma_р(1+\varepsilon_р)^{2\mu} \qquad (8.2)$$

Коэффициент Пуассона μ для капроновых волокон равен 0,435 (среднее значение, см. [8.40, с. 255]). Некоторая ошибка в расчетах появится за счет нелинейного участка кривой деформации DB (см. рис. 8.3), на котором происходит пластическая деформация с $\mu\approx0{,}5$. Так как $\mu=435$ не сильно отличается от этого значения, то ошибка будет небольшой.

Данные, полученные для серии из 300 образцов, представлены в виде интегральной кривой распределения прочности отдельных образцов (рис. 8.4) и дифференциальной кривой распределения (рис. 8.5). Функция распределения прочности записывалась в виде:

$$\rho(\sigma_р) = \frac{1}{N}\cdot\frac{\Delta n}{\Delta\sigma_р}$$

где $\Delta\sigma_р$ — интервал разрывных напряжений от $\sigma_р$ до $\sigma_р+\Delta\sigma_р$, а Δn — число образцов, попадающих в этот интервал.

Как видно из рис. 8.5, кривая распределения прочности полимодальна и имеет семь максимумов, которым соответствует дискретный спектр уровней прочности σ_i ($i=1, 2, ..., 7$), численные значения которых приведены в табл. 8.1. Среднее значение $\overline{\sigma}_р=460$ МПа, тогда как по литературным данным [8.49] капроновая нить, состоящая из большого числа волокон, обычно имеет прочность от 460 до 640 МПа при плотности $\rho=1{,}14$ г/см³, а капроновое волокно — 450 МПа. Дискретными уровнями характеризуется и разрывная деформация $\varepsilon_р$ (рис. 8.6). Как и в случае прочности, наблюдается семь уровней $\varepsilon_р$. Это видно из табл. 8.1, где даны характеристики прочности капронового волокна при испытании на разрыв со скоростью растяжения 0,083 мм/с при температуре 20 °С образцов длиной 20 мм и средним диаметром 24,6 мкм ($\sigma_n=4{,}0$ ГПа, средние значения прочности равны $\overline{\sigma}_р=460$ МПа и $\overline{\sigma}_р^ф=600$ МПа).

Зависимость разрывного напряжения от длины образца капронового волокна (рис. 8.7) не является монотонной. Видно, что на отдельных участках кривой $\sigma_р$—L_0 наблюдаются перегибы и площадки, соответствующие дискретным уровням прочности. При малой длине $L_0\to0$ реализуется еще один самый высокий уровень прочности $\sigma_р=750$ МПа (см. табл. 8.1).

Дискретные уровни прочности характеризуются тем, что они не зависят от длины образца капронового волокна (рис. 8.8). Но среднее разрывное напряжение зависит от длины образца, как это следует из рис. 8.7. Это объясняется тем, что хотя уровни прочности не изменяются при переходе от коротких к длинным образцам, распределение образцов по уровням меняется так, что для длинных образцов относительная доля наиболее опасных дефектов возрастает и средняя прочность снижается.

Пользуясь формулой (8.2), можно рассчитать фактическую прочность $\sigma_р^ф$ капронового волокна для каждого дискретного уровня σ_i. Результаты приведены в табл. 8.1. Именно фактиче-

ТАБЛИЦА 8.1. **Характеристики прочности капронового волокна при испытании на разрыв**

Уровни прочности, МПа			Относительная деформация при разрыве $\varepsilon_р$, %	Длина опасной микротрещины $l_0\cdot10^4$, мм	Коэффициент концентрации напряжения $\beta_i=\sigma_n/\sigma_р^ф$	Примечание
i	$\sigma_р$	$\sigma_р^ф$				
1	135	142	6	29	27,6	Группа *III* (макротрещины)
2	360	422	20	2,8	9,3	Группа *II* (микротрещины)
3	410	512	31	1,8	7,6	
4	450	585	36	1,3	6,7	
5	520	690	39	0,9	5,7	Группа *I* (субмикротрещины)
6	600	820	43	0,6	4,8	
7	700	1050	57	0,3	3,7	
8	750	1230	77	0,2	3,2	

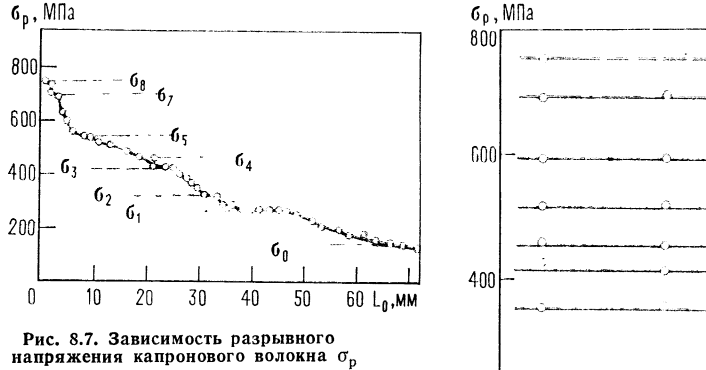


Рис. 8.7. Зависимость разрывного напряжения капронового волокна σ_p от длины образца при 20 °С и скорости растяжения 5 мм/мин. Каждая точка — среднее значение для 15—20 образцов;
σ_0—σ_8 — уровни прочности.

Рис. 8.8. Уровни прочности капронового волокна при различных длинах образцов.

ская (истинная) прочность необходима для анализа физической сущности процесса разрушения. Согласно уравнению долговечности Журкова при заданной температуре, долговечность равна

$$\tau = A_0 \exp(-\alpha_0 \sigma^{\Phi}) \qquad (8.3)$$

где $A_0 = A \exp(U_0/kT)$; $\alpha_0 = \gamma/kT$; σ_{Φ} — фактическое растягивающее напряжение.

По данным [5.4], для капронового волокна $A = 10^{-12}$ с, $U_0 = 188$ кДж/моль, $\gamma = 20{,}6 \cdot 10^{-23}$ см^3 (для шестикратной вытяжки). Поэтому при 20 °С значение $A_0 = 2 \cdot 10^{21}$ с, а $\alpha_0 = 0{,}052$ МПа$^{-1}$.

Долговечность τ определяется при режимах $\sigma^{\Phi} = \text{const}$, а разрывное напряжение σ_p — при режимах заданной скорости растяжения или заданной скорости увеличения напряжения. Известны методы расчета τ по данным испытания на разрывной машине и расчета σ_p^{Φ} по данным долговечности (см. разд. 6.9).

Если в уравнении долговечности (8.3) постоянные A_0 и α_0 известны, то

$$\sigma_p^{\Phi} = \frac{2{,}3}{\alpha_0} \lg \frac{\alpha_0 A_0}{w} \qquad (8.4)$$

где $w = d\sigma^{\Phi}/dt = E d\varepsilon/dt$ — скорость нарастания растягивающего напряжения.

В опытах автора этой книги скорость растяжения $dL/dt = 8{,}3 \cdot 10^{-2}$ мм/с, скорость деформации $d\varepsilon/dt = (1/L_0)(dL/dt) = 4{,}15 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$, а $w = 10{,}6$ МПа/с (для $E = 2{,}6$ ГПа). Если в

формулу (8.4) подставить эти значения, то получим $\sigma_p^{\Phi} = 950$ МПа, что совпадает со значением σ^{Φ} для капронового волокна при шестикратной вытяжке (5.4, с. 81) при 20 °С и долговечности $\sigma = 1{,}8$ с.

Согласно теории [5.7, 6.45], долговечность, эквивалентная режиму растяжения $w = \text{const}$, равна

$$\tau = \frac{1}{\alpha_0 w} \quad \text{или} \quad \tau = \frac{\tau_p}{\alpha_0 \sigma_p^{\Phi}} \qquad (8.5)$$

где τ_p — время до разрыва при испытании образца на разрывной машине; $\sigma^{\Phi}{}_p = w\tau_p$.

По первой формуле $\tau = 1{,}8$ с, а по второй при $\sigma_p^{\Phi} = 600$ МПа (среднее значение в наших опытах) и $\tau_p = 85$ с получаем $\tau = 2{,}7$ с. Долговечность, равная примерно 2 с, и прочность 600 МПа согласуются с данными [5.4], если предположить, что исследуемое капроновое волокно соответствует четырехкратной вытяжке и коэффициент $\gamma > 20{,}6 \cdot 10^{-23}$ см^3. По данным [5.4], для четырехкратной вытяжки капрона $\gamma = 30{,}5 \cdot 10^{-23}$ см^3. Рассчитаем γ из наших данных. Для этого уравнение долговечности запишем в виде

$$\sigma_p^{\Phi} = \frac{U_0}{\gamma} - \frac{2{,}3kT}{\gamma} \lg \frac{\tau}{A} \qquad (8.6)$$

Подстановка в формулу (8.6) $\sigma_p^{\Phi} = 600$ МПа, $\tau = 2$ с, $A = 10^{-12}$ с, $U_0 = 188$ кДж/моль и $T = 293$ К приводит к значению $\gamma = 32{,}5 \cdot 10^{-23}$ см^3, что близко к данным для четырехкратной вытяжки [5.4].

Предельная прочность и коэффициенты концентрации напряжения

Предельная прочность σ_n меньше теоретической прочности σ_m из-за структурной неоднородности материала и, следовательно, наличия в структуре прочных и слабых мест.

Микрофибриллы полимерных волокон [4.49, 5.4, 5.54] состоят из чередующихся прочных кристаллитов и менее прочных аморфных прослоек (слабых мест). В последних полимерные цепи растягиваются неодинаково, имеются перегруженные цепи, снижающие прочность и долговечность полимера. Для полимера с идеально и равномерно нагруженными цепями коэффициент $\gamma = v_A$, где v_A — флуктуационный объем, равный для капрона $1{,}7 \cdot 10^{-23}$ см^3. Для полимерного волокна с неравномерно нагруженными цепями в отсутствие микротрещин разумно считать $\gamma = \gamma_{\text{теор}}$ (непосредственно из эксперимента значение γ получить трудно). Теоретический расчет Зайцева [3.6] для капронового волокна дал $\gamma_{\text{теор}} = 5 \cdot 10^{-23}$ см^3.

Отношение $\gamma_{\text{теор}}/v_A$ определяет коэффициент перенапряжения $\varkappa_0$ в аморфных участках микрофибрилл. Значение $\varkappa_0 = 3$ со-

ответствует волокну без дефектов (микротрещин и др.). В реальных волоконах γ больше $\gamma_{теор}$ из-за наличия микротрещин различной степени опасности, и отношение $\beta = \gamma/\gamma_{теор}$ дает значение коэффициента концентрации напряжения в вершине самой опасной (или самых опасных) микротрещины. Для капронового волокна с шестикратной вытяжкой $\beta = 20,6/5 = 4,1$, а для четырехкратной вытяжки $\beta = 30,5/5 = 6,1$. В итоге коэффициент перенапряжения полимерных цепей в вершине микротрещины $\varkappa = \varkappa_0 \beta$. Численные значения этих коэффициентов для капрона в разных состояниях приведены в табл. 8.2. Видно, что коэффициенты перенапряжений исследуемого волокна практически совпадают с соответствующими коэффициентами для капрона с четырехкратной вытяжкой. В ориентированных полимерах β и $\varkappa$ не совпадают, причем β определяется методами механики разрушения, а $\varkappa$ — методами инфракрасной спектроскопии. Если в волокне имеются микротрещины, то коэффициент концентрации напряжения $\beta = \sigma_n/\sigma_p^ф$, где $\sigma_p^ф$ определяется формулой (8.6).

Для капроновых волокон $\sigma_n = 4,0$ ГПа (см. разд. 3.2). Исходя из этих данных, для всех уровней прочности $\sigma_i^ф$ рассчитаны коэффициенты концентрации напряжения $\beta = \sigma_n/\sigma_i^ф$ (см. табл. 8.1). Обращает на себя внимание то, что уровню прочности $\sigma_1^ф$ соответствует примерно тот же коэффициент β, что и для неориентированного капрона (см. табл. 8.2). Последний характеризуется $\varkappa_0 = 1$ и флуктуационным объемом в три раза большим, чем в ориентированном капроне. Поэтому в неориентированном состоянии также $\sigma_n = U_0/v_A = 4,0$ ГПа.

Дискретный спектр микротрещин по данным дискретного спектра прочности капронового волокна

В различных образцах серии вследствие случайных причин имеются опасные микротрещины различной длины. Эти микротрещины могут находиться в материале до нагружения или возни-

ТАБЛИЦА 8.2. **Значения структурного коэффициента γ и коэффициентов перенапряжения для неориентированного и ориентированного капрона**

Состояние полимера	$\gamma \cdot 10^{23}$, см³	$\varkappa_0$	β	$\varkappa = \varkappa_0\beta$
Неориентированное	129	1	26	26
Ориентированное				
четырехкратная вытяжка	30,5	3	6,1	18,3
шестикратная вытяжка	20,6	3	4,1	12,3
Промышленное волокно*	32,5	3	6,5	19,5

* Средняя прочность $\overline{\sigma}_p^ф = 600$ МПа.

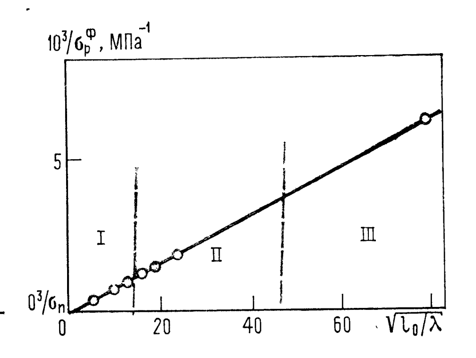


Рис. 8.9. Зависимость между обратным разрывным напряжением $1/\sigma_p^ф$ и величиной $\sqrt{l_0/\lambda_*}$ по уравнению (8.19):
I, II, III — области субмикротрещин, микротрещин и макротрещин; σ_n — предельная прочность.

кать в начале нагружения в слабых местах структуры, но быть заблокированными прочными местами структуры. В обоих случаях при увеличении нагрузки рост этих начальных микротрещин приводит к разрыву образца. По данным [5.54, 8.42], в полимерных волокнах субмикротрещины и микротрещины, заблокированные кристаллическими областями микрофибрилл, возникают с самого начала нагружения в аморфных и концевых областях микрофибрилл и характеризуются дискретным спектром длин l_0 (рис. 8.2). Если в образце наиболее крупная микротрещина имеет большие размеры, то образец разрушается при малом напряжении, если же малые размеры, то при большом напряжении. Согласно представлениям механики разрушения, разрывное напряжение зависит от длины микротрещины l_0. Чем больше l_0, тем меньше $\sigma_p^ф$. Отсюда следует, что существование дискретных уровней прочности вызвано дискретным спектром длин трещин.

По данным [5.4, 5.54], в полимерных волокнах субмикротрещины имеют чечевицеобразную круглую форму и расположены в плоскости поперечного сечения волокна. Субмикротрещины возникают как в объеме волокна, так и в поверхностном слое. В неорганических стеклах дефектность поверхностного слоя определяет прочность образцов. Но, как следует из работы [6.30], дефектность поверхностного слоя ориентированных полимеров не является опасной ни при хрупком, ни при квазихрупком разрыве. Прочность полимерных волокон, следовательно, определяется их объемными свойствами, т. е. круговыми субмикро- и микротрещинами. Под длиной l_0 таких трещин следует понимать их диаметр.

Механика разрушения (см. гл. 4) для хрупкой круговой микротрещины приводит к следующей формуле для коэффициента концентрации напряжений:

$$\beta \approx 1 + \frac{1}{\pi}\sqrt{l_0/\lambda_*} = 1 + 0,32\sqrt{l_0/\lambda_*} \qquad (8.7)$$

где $l_0 = 2r$ (r — радиус круговой трещины); λ_* — линейные размеры структурного элемента (для ориентированного полимера структурными элементами являются полимерные цепи, поэтому λ_* равно межмолекулярному расстоя-

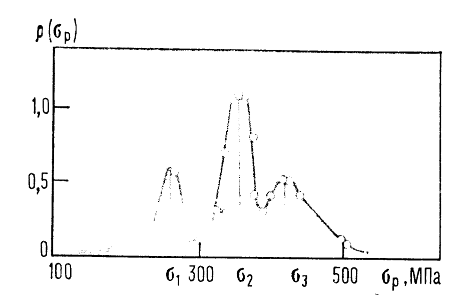


Рис. 8.10. Кривая распределения по прочностям образцов-полосок из пленки ПЭТФ толщиной 16 мкм при 20 °С, полученная по данным испытания серии из 100 образцов на разрывной машине при скорости растяжения 0,166 мм/с.

нию λ_0, которое для предельно ориентированного капрона составляет $4{,}2\cdot10^{-7}$ мм).

Так как для всех уровней прочности σ_i^{Φ} известны коэффициенты концентрации напряжения, то соответствующие длины (диаметры) круговых внутренних трещин можно оценить по формуле

$$l_0 = \pi^2\lambda_* (\beta - 1)^2 \qquad (8.8)$$

Результаты расчета приведены в табл. 8.1. Для самого высокого уровня прочности ($\sigma_8^{\Phi}=1230$ МПа) $l_0=20$ нм, тогда как малоугловым рентгеновским методом обнаружены наименьшие круговые микротрещины с l_0, равной 11 и 22 нм. Поперечный разрез микрофибриллы ориентированного капрона имеет размер 10 нм, следовательно $l_0=11$ нм соответствует толщине микрофибриллы, а $l_0=22$ нм — толщине двух микрофибрилл. В дальнейшем следует ожидать в опытах появления еще более высокого уровня прочности σ_9^{Φ} с $l_0=11$ нм, $\beta=2{,}6$ [по формуле (8.7)] и $\sigma_9^{\Phi}=\sigma_n/\beta=1500$ МПа. Эта прочность является максимально возможной для исследуемого капронового волокна при 20 °С и скорости растяжения, указанной выше.

Для уровня прочности $\sigma_6^{\Phi}=820$ МПа $l_0=60$ нм (примерно шесть поперечных размеров микрофибрилл). Для следующих низших уровней прочности в l_0 также укладываются целые числа поперечного размера микрофибрилл. Самый низший уровень прочности $\sigma_1^{\Phi}=142$ МПа характеризуется длиной $l_0=2{,}9$ мкм, которая по порядку величины близка к длине микротрещин, наблюдаемых в неориентированных полимерах.

Подставляя $\beta=\sigma_n/\sigma_p^{\Phi}$ в формулу (8.7), получим:

$$\frac{1}{\sigma_p^{\Phi}} = \frac{1}{\sigma_n} + \frac{1}{\pi\sigma_n}\sqrt{l_0/\lambda_*} \qquad (8.9)$$

Эта зависимость для капронового волокна представлена на рис. 8.9, из которого видно, что трещины подразделяются на три группы. К группе *I* относятся субмикротрещины ($l_0=10\div100$ нм), минимальный размер которых соответствует поперечному размеру микрофибриллы. К группе *II* относятся микротрещины ($l_0=100\div1000$ нм), минимальный размер которых примерно соответствует поперечному размеру фибриллы. К группе *III* относятся макротрещины ($l_0>1$ мкм).

Таким образом, дискретность (микрогетерогенность) структуры полимерных волокон приводит к дискретному распределению трещин по длинам, а это, в свою очередь, приводит к наблюдаемому на капроновом волокне дискретному спектру прочности. Как следует из анализа экспериментальных данных, между дискретным спектром длин трещин, определенным по данным малоуглового рентгеновского метода, и дискретным спектром прочности наблюдается корреляция.

8.4. Дискретный спектр долговечности полимерных пленок

Дискретная природа прочности и долговечности наблюдается не только у органических стекол, стекловолокон и полимерных волокон, но и у полимерных пленок [8.50—8.52].

Кривая распределения разрывного напряжения тонкой пленки полиэтилентерефталата (рис. 8.10) аналогична кривой распределения прочности стекловолокон, имеющей три максимума. Исследования долговечности [8.51, 8.52] были проведены на аморфно-кристаллических ориентированных пленках ПЭТФ различной толщины. Образцы имели вид полосок (двойных «лопаток») с длиной рабочей части 22 мм и шириной 1,9 мм. Толщина варьировалась от 16 до 70 мкм и более. Испытания на долговечность проводились по обычной методике на приборе типа «Улитка» [5.4]. Испытывались серии образцов при различных растягивающих напряжениях (в режиме $\sigma=\sigma^{\Phi}=\text{const}$) в интервале 300—500 МПа. Соответствующий наблюдаемый интервал долговечности τ находился в пределах от 1 до 10^7 с (шесть месяцев). В каждой серии насчитывалось более 100 образцов. По результатам измерений долговечности строились кривые распределения. (Цифры на осях ординат рис. 8.10 означают сотые доли.)

Из данных по температурной зависимости разрывного напряжения и разрывной деформации следует, что температура хрупкости исследуемого ПЭТВ $T_{\text{хр}}=-20$ °С, а температура квазихрупкости $T_{\text{кхр}}\approx50$ °С. Таким образом, температурная область исследования 20—50 °С относится к квазихрупкому разрушению, как и в случае большинства других полимеров, исследованных на долговечность [5.4].

Кривые распределения долговечности при двух температурах (20 и 50 °С) представлены на рис. 8.11 и рис. 8.12. В зависимости от величины приложенного растягивающего напряжения $\sigma=\text{const}$ кривые распределения существенно отличаются друг от друга. При 20 °С для наименьшего напряжения $\sigma=352$ МПа (см. рис. 8.11) наблюдается четыре максимума, соответствую-

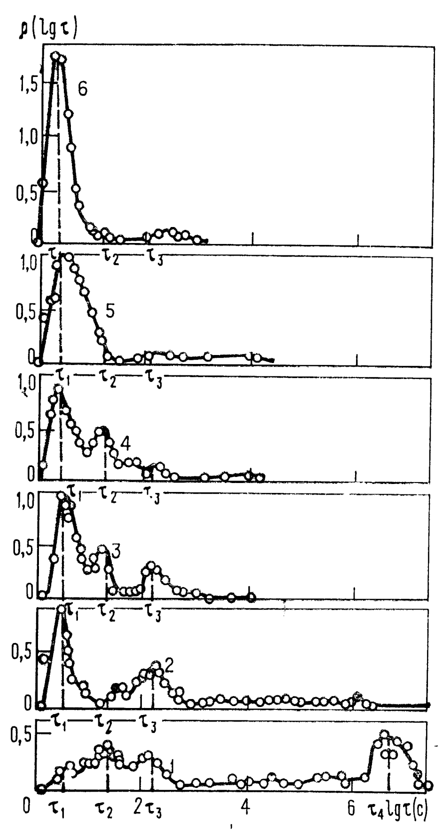


Рис. 8.11. Кривые распределения по долговечностям τ образцов-полосок из пленки ПЭТФ толщиной 16 мкм при 20 °С и различных постоянных истинных растягивающих напряжениях:

1 — 352 МПа;
2 — 386;
3 — 405;
4 — 415;
5 — 436;
6 — 456 МПа.

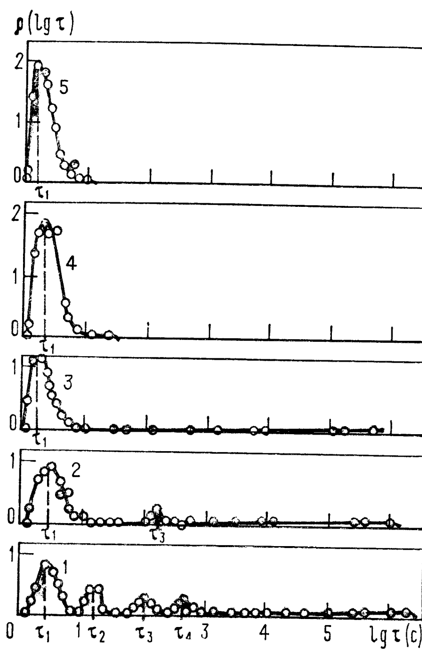


Рис. 8.12. Кривые распределения по долговечностям τ образцов-полосок из пленки ПЭТФ толщиной 16 мкм при 50 °С и различных постоянных истинных растягивающих напряжениях:

1 — 300 МПа; *2* — 352; *3* — 386; *4* — 415; *5* — 436 МПа.

щие четырем уровням долговечности: τ_1, τ_2, τ_3 и τ_4. Для наибольшего напряжения $\sigma=456$ МПа практически наблюдается только один максимум, соответствующий уровню τ_1. При 50 °С (см. рис. 8.12) уровни долговечности τ_2 и τ_4 уже при $\sigma = 352$ МПа исчезают. При дальнейшем повышении температуры ($T > 50$ °С) остается один уровень τ_1. Самое поразительное заключается в том, что положение максимумов, а следовательно, и уровней долговечности, практически не зависит от напряжения. Этот факт отчетливо подчеркивают данные, представленные на рис. 8.13.

Таким образом, тонкая пленка ПЭТФ характеризуется четырьмя уровнями долговечности, которые соответствуют четырем типам дефектов в образцах. Эти уровни образуют дискретный спектр времен долговечности, причем положение уровней не зависит, а их заселенность зависит от напряжения. По мере увеличения напряжения числа образцов, характеризующихся

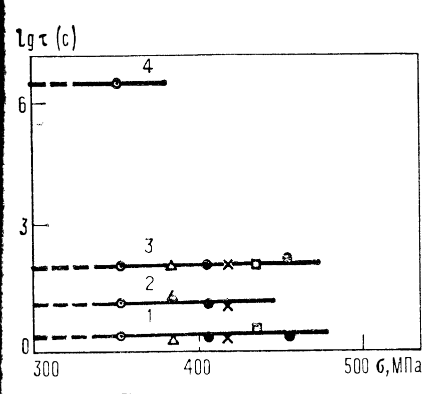


Рис. 8.13. Уровни долговечности τ_i пленки ПЭТФ толщиной 16 мкм в зависимости от напряжения:

1 — 3 с; *2* — 20; *3* — 160; *4* — $4 \cdot 10^6$ с (уровни долговечности соответствуют максимумам на кривых распределения долговечности).

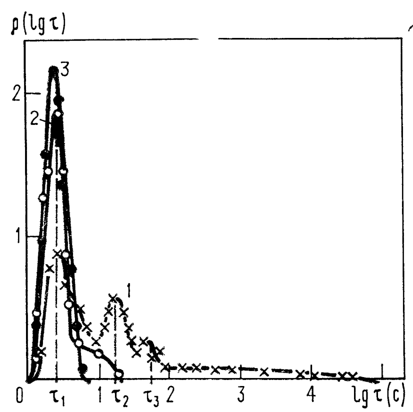


Рис. 18.14. Кривые распределения по долговечностям τ ПЭТФ при 20 °С и истинном растягивающем напряжении 415 МПа для пленок различной толщины:

1 — 16 мкм; *2* — 50; *3* — 70 мкм.

более высокими уровнями долговечности, уменьшается, а число образцов, попадающих в низкий уровень, возрастает. Чем больше σ, тем больше образцов находится в низшем прочностном состоянии.

Следовательно, для пленок аморфного полимера среднее значение $\bar{\tau}$ зависит от напряжения не потому, что напряжение влияет на вероятность разрушения образцов с тем или иным типом дефектов, а потому, что напряжение влияет на распределение дефектов образца по уровням. При наибольшем значении напряжения почти все образцы находятся в состоянии наиболее низкой прочности, поэтому и $\bar{\tau}$ имеет наименьшее значение. Увеличение толщины пленки приводит к примерно такому же изменению кривой распределения (рис. 8.14), как и увеличение напряжения для образцов толщиной 16 мкм (см. рис. 8.11). Функция распределения разрывного напряжения при испытании на разрывной машине (см. рис. 8.10) характеризуется тремя максимумами, которые соответствуют трем уровням прочности: σ_1, σ_2 и σ_3. Кривая распределения прочности, представленная на рис. 8.10, соответствует кривой распределения долговечности (рис. 8.11) с тремя уровнями долговечности.

Таким образом, структура и механизм разрушения полимерных пленок отличаются от структуры и механизма разрушения массивных полимеров. Для ПЭТФ переход к свойствам, характерным для массивных образцов, происходит при толщинах пленки около 50 мкм. Разрушение массивных образцов ПЭТФ характеризуется унимодальной кривой распределения с одним

максимумом долговечности. В пленке структура полимера иная, вернее, иной характер ее дефектности. Как и в полимерных волокнах, в пленках, вероятно, начальных субмикро- и микротрещин до нагружения образца нет, но есть слабые места структуры, причем прочность этих слабых мест в 2—3 раза меньше, чем прочность основной полимерной матрицы (кристаллической или аморфной). Поэтому при приложении нагрузки микротрещины образуются при напряжениях, еще далеких от разрывных. Дискретный набор слабых мест структуры с различной прочностью является причиной появления дискретного спектра прочности и долговечности. В массивных образцах полимера до приложения нагрузки уже существуют начальные микротрещины, соответствующие низшему уровню долговечности. Это одна из возможных причин масштабного эффекта прочности у полимеров (структурный масштабный эффект).

Таким образом, по данным статистических методов исследования, механизмы разрушения массивных и тонких образцов полимера существенно различаются. Для полимерных пленок наблюдается дискретный спектр прочности и долговечности, причем тем отчетливее, чем тоньше пленка. Поэтому можно говорить о пленочном структурном и прочностном состоянии полимера со своим молекулярным механизмом разрушения.

В этой главе кратко рассмотрена статистическая природа невоспроизводимости результатов испытаний на прочность и масштабный эффект прочности твердых тел и полимеров, причем указаны три причины последнего (статистическая, структурная и энергетическая). Наиболее существенным в этой главе является анализ полимодальных кривых распределения прочности, указывающих на существование дискретного спектра прочности и долговечности. Дискретный спектр прочности отчетливо выявляется не на массивных (низкопрочных) образцах стекол и полимеров, а на волокнах и пленках (высокопрочных полимерных материалах), находящихся в особом структурном и прочностном состоянии.

Каждый дискретный уровень прочности со своим максимумом на кривой распределения соответствует дефектам определенного типа, например, субмикротрещинам, микротрещинам или макротрещинам. У неорганических стекол и стекловолокон имеется пять, у полимерного волокна (капронового) — восемь, а у полимерных неориентированных аморфных пленок (например, полиэтилентерефталатных) — до четырех уровней прочности и долговечности. Это объясняется тем, что в случае полимерных волокон дискретность структуры приводит к дискретному распределению микротрещин и по их размерам, а это в свою очередь приводит к дискретному спектру прочности. Между данными, полученными методом малоуглового рентгеновского рассеяния и дискретным спектром прочности капронового волокна, наблюдается корреляция. Для пленок ПЭТФ различной толщины характерны принципиально различные закономерности хода процесса разрушения. Сравнительно толстые пленки (свыше 50 мкм) ведут себя аналогично массивным образцам с унимодальным распределением дефектов, а тонкие пленки (10—20 мкм) имеют полимодальное распределение дефектов и характеризуются спектром долговечности. Хотя среднее значение долговечности зависит от растягивающего напряжения, положение уровней долговечности от напряжения не зависит. Наблюдаемая временная зависимость прочности объясняется тем, что с изменением напряжения изменяется заселенность уровней и, следовательно, средняя долговечность.

На основании приведенных данных сделан вывод, что в полимерных волокнах и пленках начальных микротрещин нет, но есть слабые места структуры, прочность которых в 2—3 раза меньше прочности полимерной матрицы (кристаллической или аморфной) и в которых субмикротрещины образуются при нагрузках, далеких от разрывных. Таким образом, структура тонких образцов (волокон и пленок) имеет существенные отличия от структуры массивных образцов, приводящие к дискретному спектру их прочности.

Литература к гл. 1

1.1. *Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В.* Курс физики полимеров/Под ред. С. Я. Френкеля. Л., Химия, 1976. 288 с.
1.2. *Келли А.* Высокопрочные материалы. Пер. с англ. М., Мир, 1976. 261 с.
1.3. *Бартенев Г. М.* Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. М., Стройиздат, 1974. 240 с.
1.4. *Tyson W. R.* — Phil. Mag., 1966, vol. 14, N 131, p. 925—936.
1.5. *Frenkel S.* — J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1977, N 158, p. 195—223.
1.6. *Перепелкин К. Е.* — Физико-хим. мех. материалов, 1972, т. 8, № 2, с. 74—78.
1.7. *Френкель Я. И.* — ЖТФ, 1952, т. 22, с. 1857—1865.

Литература к гл. 2

2.1. *Слуцкер А. И.* — В кн.: Проблемы прочности и пластичности твердых тел. Л., Наука, 1979, с. 179—188.
2.2. *Александров А. П.* — Вестн. АН СССР, 1944, № 7/8, с. 51—60.
2.3. *Гуль В. Е., Сиднева Н. Я., Догадкин Б. А.* — Коллоид. ж., 1951, т. 13, № 2, с. 422—431.
2.4. *Журков С. Н., Нарзуллаев Б. Н.* — ЖТФ, 1953, т. 23, с. 1677—1685.
2.5. *Журков С. Н.* — Вестн. АН СССР, 1957, № 11, с. 78—86; 1968, № 3, с. 46—55.
2.6. *Журков С. Н., Томашевский Э. Е.* — ЖТФ, 1957, т. 27, с. 1248—1256.
2.7. *Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е.* — УФН, 1972, т. 106, с. 193—240.
2.8. *Cottrell T. L.* Strength of Chemical Bonds. 2th Ed. London, Butterworths. 1958. 317 с.
2.9. *Бартенев Г. М.* — Изв. АН СССР, ОТН, 1955, № 9, с. 53—64.
2.10. *Губанов А. И., Чевычелов А. Д.* — ФТТ, 1962, т. 4, № 4, с. 928—933.

2.11. *Губанов А. И., Чевычелов А. Д.* — ФТТ, 1963, т. 5, № 1, с. 91—95.
2.12. *Чевычелов А. Д.* — ФТТ, 1963, т. 5, № 5, с. 1393—1399.
2.13. *Губанов А. И., Чевычелов А. Д.* — ФТТ, 1963, т. 5, № 9, с. 2599—2608.
2.14. *Бартенев Г. М., Разумовская И. В.* — Физико-хим. мех. материалов, 1969, т. 5, № 1, с. 60—68.
2.15. *Бартенев Г. М., Савин Е. С.* — Высокомол. соед., 1981, сер. Б, т. 23, № 4, с. 305—308; № 6, с. 465—468.
2.16. *Бартенев Г. М., Савин Е. С.* — Высокомол. соед., 1981, сер. А, т. 23, № 12, с. 2757—2764.
2.17. *Bartenev G. M., Savin E. S.* — Acta Polymerica, 1980, Bd. 31, N 10, S. 641—645; 1983, Bd. 34, N 5, S. 239—247.
2.18. *Мелькер А. И., Кузнецова Т. Е.* — ФТТ, 1980, т. 22, № 4, с. 1039—1045.
2.19. *Кусов А. А.* — ФТТ, 1979, т. 21, с. 3095—3100.
2.20. *Орлов А. Н., Плишкин Ю. М., Шепелева И. М.* — Физика металлов и металловед., 1957, т. 4, № 3, с. 540—542.
2.21. *Мелькер А. И., Кузнецова Т. Е.* — ФТТ, 1978, т. 20, № 3, с. 796—798; 1980, т. 22, № 4, с. 1039—1045.
2.22. *Мелькер А. И., Михайлин А. И., Кузнецова Т. Е.* — Мех. композ. материалов, 1979, № 4, с. 720—723.
2.23. *Мелькер А. И., Михайлин А. И., Золотаревский Н. Ю.* — ФТТ, 1979, т. 21, № 5, с. 1545—1547.
2.24. *Мелькер А. И., Кузнецова Т. Е., Владимиров А. Е.* — Мех. композ. материалов, 1980, № 3, с. 387—390.
2.25. *Михайлин А. И., Мелькер А. И.* — ФТТ, 1980, т. 22, № 8, с. 2518—2520.
2.26. *Разумовская И. В., Зайцев М. Г.* — ФТТ, 1978, т. 20, № 1, с. 248—250.
2.27. *Кусов А. А., Веттегрень В. И.* — ФТТ, 1980, т. 22, № 11, с. 3350—3357.
2.28. *Веттегрень В. И., Кусов А. А., Михайлин А. И.* — ФТТ, 1981, т. 23, № 5, с. 1433—1438.
2.29. *Конторова Т. А.* — В кн.: Некоторые проблемы прочности твердого тела. Л., Изд-во АН СССР, 1959, с. 99—104.
2.30. *Бессонов М. И., Рудаков А. П.* — Высокомол. соед., 1971, т. 13, № 7, с. 509—514.
2.31. *Журков С. Н., Петров В. А.* — ДАН СССР, 1978, т. 239, № 6, с. 1316—1317.
2.32. *Журков С. Н.* — ФТТ, 1980, т. 22, № 11, с. 3344—3349; 1983, т. 25, № 10, с. 3119—3123.

Литература к гл. 3

3.1. *Журков С. Н., Абасов С. А.* — Высокомол. соед., 1961, т. 3, с. 441—450; 1962, т. 4, с. 1703—1710.
3.2. *Журков С. Н., Абасов С. А.* — ФТТ, 1962, т. 4, с. 2184—2190.
3.3. *Барамбойм Н. К.* Механохимия высокомолекулярных соединений. 3-е изд. М., Химия, 1978. 383 с.
3.4. *Кауш Г.* Разрушение полимеров. Пер. с англ./Под ред. С. Б. Ратнера. М., Мир, 1981. 440 с.
3.5. *Чевычелов А. Д.* — Высокомол. соед., 1966, т. 8, № 1, с. 49—55; Мех. полимеров, 1967, № 1, с. 8—18.
3.6. *Зайцев М. Г.* — Мех. композ. материалов, 1981, № 6, с. 1104—1107.
3.7. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. М., Издатинлит, 1963. 590 с.
3.8. *Журков С. Н., Веттегрень В. И., Корсуков В. Е., Новак И. И.* — ФТТ, 1967, т. 9, с. 920—928; 1969, т. 11, с. 190—198.
3.9. *Веттегрень В. И., Новак И. И.* — ФТТ, 1973, т. 15, с. 1417—1425.
3.10. *Воробьев В. М., Веттегрень В. И.* — Высокомол. соед., 1975, сер. А, т. 17, № 10, с. 2342—2346.

3.11. *Веттегрень В. И., Воробьев В. М., Разумовская И. В., Фридлянд К. Ю.* — Высокомол. соед., 1976, сер. Б, т. 18, № 12, с. 893—896.
3.12. *Каримов С. Н., Нарзуллаев Б. Н., Бартенев Г. М. и др.* — Высокомол. соед., 1976, сер. Б, т. 18, № 8, с. 639—642.
3.13. *Перепелкин К. Е.* — Мех. полимеров, 1966, № 1, с. 34—42; № 6, с. 845—856.
3.14. *Перепелкин К. Е.* — Физико-хим. мех. полимеров, 1970, № 2, с. 78—80.
3.15. *Слуцкер А. И., Громов А. Е., Пшежецкий В. С.* — ФТТ, 1964, № 2. 456—463.
3.16. *Прокопчук Н. Р.* Канд. дис. Л., ИВС АН СССР, 1977.
3.17. *Коржавин Л. Н. и др.* — Высокомол. соед., 1976, сер. А, т. 18, с. 707—715.
3.18. *Веттегрень В. И. и др.* — ДАН СССР, 1976, т. 230, с. 1343—1346.
3.19. *Котон М. М., Прокопчук Н. Р., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я.* — ДАН СССР, 1976, т. 230, с. 1110—1113.
3.20. *Гинзбург Б. М. и др.* — Мех. полимеров, 1976, № 5, с. 771—778.
3.21. *Прокопчук Н. Р. и др.* — Хим. волокна, 1976, № 6, с. 44—53.
3.22. *Proctor B., Whitney I., Johnson J.* — Proc. Roy. Soc., 1967, Ser. A, vol. 297, p. 534—542.
3.23. *Песина Т. И., Закревский В. А., Пух В. П.* — Физика и химия стекла, 1979, т. 5, № 4, с. 497—499.
3.24. *Александров А. П.* — В кн.: Труды I и II конф. по высокомол. соединением. М., Изд-во АН СССР, 1945, с. 49—65.
3.25. *Лазуркин Ю. С., Фогельсон Р. Л.* — ЖТФ, 1951, т. 21, № 3, с. 267—286.
3.26. *Александров А. П.* — Вестн. АН СССР, 1944, № 7/8, с. 51—57.
3.27. *Милагин М. Ф., Халфен М. А., Шишкин Н. И.* — Высокомол. соед., 1981, сер. Б, т. 23, № 8, с. 627—629.
3.28. *Шишкин Н. И., Милагин М. Ф.* — Мех. полимеров, 1976, № 2, с. 195—201; 1977, № 2, с. 195—203.
3.29. *Милагин М. Ф., Шишкин Н. И.* — Мех. полимеров, 1976, № 1, с. 8—14; № 4, с. 520—522.
3.30. *Шишкин Н. И.* — ДАН СССР, 1977, т. 233, № 1, с. 89—92.
3.31. *Милагин М. Ф., Шишкин Н. И.* — Проблемы прочности, 1981, № 1, с. 106—111.
3.32. *Бартенев Г. М.* Строение и механические свойства неорганических стекол. М., Стройиздат, 1966.
3.33. *Бартенев Г. М., Разумовская И. В.* — Физико-хим. мех. материалов, 1971, т. 7, с. 42—48.
3.34. *Журков С. Н., Закревский В. А., Корсуков В. Е., Куксенко В. С.* — ФТТ, 1971, т. 13, № 7, с. 2004—2013.
3.35. *Журков С. Н., Корсуков В. Е.* — ФТТ, 1973, т. 15, с. 2071—2080.
3.36. *Vettegren V. I., Novak I. I., Friedland K.* — Intern. J. Fracture Mech., 1975, vol. 11, p. 789—801.
3.37. *Закревский В. А.* — Высокомол. соед., 1971, сер. Б, т. 13, с. 105—109.
3.38. *Закревский В. А., Корсуков В. Е.* — Высокомол. соед., 1972, сер. А, т. 14, № 4, с. 955—961.
3.39. *Левин Б. Я., Савицкий А. В., Савостин А. Я., Томашевский Э. Е.* — Высокомол. соед., 1971, сер. А, т. 13, № 4, с. 941—947.
3.40. *Велиев С. И., Веттегрень В. И., Новак И. И.* — Мех. полимеров, 1970, № 3, с. 433—436.
3.41. *Корсуков В. Е., Веттегрень В. И., Новак И. И., Чмель А.* — Мех. полимеров, 1972, № 4, с. 621—625.
3.42. *Корсуков В. Е., Веттегрень В. И., Новак И. И., Чмель А.* — Мех. полимеров, 1972, № 4, с. 621—625.
3.43. *Сандитов Д. С., Бартенев Г. М.* Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск, Наука, 1982. 259 с.

Литература к гл. 4

4.1. *Качанов Л. М.* Основы механики разрушения. М., Наука, 1978. 305 с.
4.2. *Черепанов Г. П.* Механика хрупкого разрушения. М., Наука, 1974. 640 с.

4.3. *Огибалов П. М., Ломакин В. А., Кишкин В. П.* Механика полимеров. М., Изд-во МГУ, 1975. 528 с.
4.4. *Кузьменко В. А.* Новые схемы деформирования твердых тел. Киев, Наук. думка, 1973. 230 с.
4.5. *Панасюк В. В., Саврук М. П., Дацышин А. П.* Распределение напряжений около трещин. Киев, Наук. думка, 1976. 444 с.
4.6. *Каминский А. А.* Механика разрушения вязко-упругих тел. Киев, Наук. думка, 1980. 160 с.
4.7. *Броек Д.* Основы механики разрушения. Пер. с англ. М., Высшая школа, 1980. 368 с.
4.8. *Smith T. E., Stedery P. J.* — J. Appl. Phys., 1960, vol. 31, p. 1892—1899.
4.9. *Ужик Г. В.* Сопротивление отрыву и прочность металлов. М., Изд-во АН СССР, 1950. 205 с.
4.10. *Müller K.* — Ztschr. Phys., 1931, Bd. 69, S. 431—440.
4.11. *Kerper M., Scuderi T.* — Amer. Ceram. Soc. Bull., 1964, vol. 43, N 9, p. 622—625.
4.12. *Schwalbe W., Badger A., Silwerman W.* — J. Amer. Ceram. Soc., 1938, vol. 21, p. 333—340.
4.13. *Schardin H., Struth W.* — Glastehn. Ber., 1938, Bd. 16, S. 219—225.
4.14. *Wolock I., Newman S. B.* — In: Fracture Processes in Polymeric Solids/ /Ed. by B. Rosen, New York, Intersci. Publ., 1964, p. 235—290.
4.15. *Schand E. B.* — Glass Industr., 1967, vol. 48, p. 190, 192—194.
4.16. *Киреенко О. Ф., Лексовский А. М., Регель В. Р., Томашевский Э. Е.* — Мех. полимеров, 1970, № 5, с. 842—850.
4.17. *Киреенко О. Ф., Лексовский А. М., Регель В. Р.* — Мех. полимеров, 1966, № 1, с. 52—60.
4.18. *Shand E.* — J. Amer. Ceram. Soc., 1954, vol. 37, p. 52—60, 559—566; 1959, vol. 42, p. 474—480; 1961, vol. 44, p. 21—30.
4.19. *Inglis C. E.* — Trans. Inst., Archit., 1913, vol. 55, p. 219.
4.20. *Griffith A. A.* — Phil. Trans. Roy. Soc., 1920, Sec. A, vol. 221, p. 163—198.
4.21. *Нейбер Г.* Концентрация напряжений. М., ОГИЗ, 1947. 120 с.
4.22. *Берштейн В. А., Никитин В. В.* — ДАН СССР, 1970, т. 190, № 1, с. 823—826.
4.23. *Золотарев В. М., Берштейн В. А., Никитин В. В.* — Ж. прикл. спектроск., 1974, т. 20, № 3, с. 451—454.
4.24. *Макклинток Ф., Аргон А.* Деформация и разрушение материалов. М., Мир, 1970. 320 с.
4.25. *Kerkhof F.* Bruchvorgànge in Glàsern, Frankfurt am Main, Verlag Deutsch. Glastechn. Gesellschaft, 1970. 250 c.
4.26. *Paris P. C., Sih G. S.* — In: Fracture Toughness Testing and its Applications, Proc. Amer. Soc. Test. Mater., 1965, p. 30—81; Discuss., p. 82—83.
4.27. *Баренблатт Г. И.* — Ж. прикл. мех. и техн. физики, 1961, № 4, с. 3—15.
4.28. *Irwin G. R.* — In: Handbuch der Physik. Berlin, Springer, 1958. Bd. 6, S. 551—590.
4.29. *Бартенев Г. М., Тулинов Б. М.* — Мех. полимеров, 1977, № 1, с. 3—11.
4.30. *Goodier I. N.* — In: Fracture/Ed. by H. Liebowitz. New York, Acad. Press, 1968. Vol. 2, p. 1—67.
4.31. *Goodier I. N., Kannier M.* Techn. report, N 165, Division of Eng. Mech., Stanford Univ., 1966, p. 156.
4.32. *Dudgale D. S.* — J. Mech. Phys. Solids, 1960, vol. 8, N 2, p. 100—104.
4.33. *Doll W.* Untersuchungen zum Bruchvorgang von verschieden molarem Polymethylmethacrylat. Freiburg, Inst. für Festkorpermechanik, 1974. 202 S.
4.34. *Бессонов М. И.* — УФН, 1964, т. 83, № 1, с. 107—135.
4.35. *Бессонов М. И., Кувшинский Е. В.* — ФТТ, 1961, т. 3, № 2, с. 607—610.
4.36. *Вавакин А. С., Козырев Ю. И., Салганик Р. Л.* — Изв. АН СССР. Мех. тверд. тела, 1976, № 2, с. 111—120.
4.37. *Molski K., Glinka G.* — Mater. Sci. Eng., 1981, vol. 50, p. 93—100.

4.38. *Пух В. П.* Прочность и разрушение стекла. Л., Наука, 1973. 90 с.
4.39. *Вавакин А. С., Гольдштейн Р. В., Салганик Р. Л., Ющенко Н. С.* — Мех. полимеров, 1973, № 4, с. 634—640.
4.40. *Бартенев Г. М., Данилов А. В.* — Физико-хим. мех. материалов, 1983, т. 19, № 1, с. 69—74.
4.41. *Bartenev G. M., Danilov A. W.* — Acta Polymerica, 1983, Bd. 34, N 4, S. 191—196.
4.42. *Лебедев Г. А., Кувшинский Е. В.* — ДАН СССР, 1956, т. 108, № 6, с. 1096—1097; ФТТ, 1961, т. 3, № 9, с. 2672—2679.
4.43. *Бессонов М. И., Кувшинский Е. В.* — ФТТ, 1959, т. 1, № 9, с. 1441—1447; 1961, т. 3, № 2, с. 607—610; № 5, с. 1314—1323.
4.44. *Hsiao C. C., Sauer J. A.* — J. Appl. Phys., 1950, vol. 21, p. 1071—1080.
4.45. *Berry J. P.* — In: Fracture/Ed. by H. Liebowitz. New York, Acad. Press, 1972. Vol. 7, p. 37—92.
4.46. *Berry J. P.* — In: Fracture Processes in Polymeric Solids/Ed. by B. Rosen. New York, Intersci. Publ., 1964, p. 195—234.
4.47. *Kambour R. P.* — J. Polymer Sci., 1965, pt A, vol. 3, N 5, p. 1713—1724.
4.48. *Каргин В. А., Слонимский Г. Л.* Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., Химия, 1967. 231 с.
4.49. *Марихин В. А., Мясникова Л. П.* Надмолекулярная структура полимеров/Под ред. С. Я. Френкеля. Л., Химия, 1977. 238 с.
4.50. *Аскадский А. А.* Деформация полимеров. М., Химия, 1973. 448 с.
4.51. *Регель В. Р.* — ЖТФ, 1956, т. 26, с. 359—370.
4.52. *Алешин В. И., Лебедева М. Ф., Кувшинский Е. В.* — Мех. полимеров, 1976, № 4, с. 609—615.
4.53. *Панасюк В. В.* — Физико-хим. мех. материалов, 1982, т. 18, № 2, с. 7—27.
4.54. *Надежин Ю. С., Сидорович А. В., Кувшинский Е. В.* — Высокомол. соед., 1973, сер. Б, т. 15, с. 724—727.
4.55. *Сидорович А. В., Надежин Ю. С.* — ДАН СССР, 1976, т. 227, с. 400—403.
4.56. *Sih G. C., Liebowitz H.* — In: Fracture/Ed. by H. Liebowitz. New York, Acad. Press, 1968. Vol. 2, p. 68—190.
4.57. *Esterling D. M.* — Intern. J. Fracture Mech., 1978, vol. 14, N 4, p. 417—427.
4.58. *Sack R. A.* — Proc. Phys. Soc., 1946, vol. 58, p. 729—735.
4.59. *Elliott H. A.* — Proc. Phys. Soc., 1947, vol. 59, p. 208—213.
4.60. *Пинес Б. Я.* — ЖТФ, 1946, т. 16, с. 981—995.
4.61. *Френкель Я. И.* — ЖТФ, 1952, т. 22, с. 1857—1865.
4.62. *Svensson N. L.* — Proc. Phys. Soc., 1961, vol. 77, N 496, p. 876—883.
4.63. *Benbow J., Roesler F.* — Proc. Phys. Soc., 1957, Ser. B, vol. 70, p. 201—210.
4.64. *Berry J. P.* — J. Polymer Sci., 1961, vol. 50, p. 107—112, 313—318.
4.65. *Berry J. P.* — J. Appl. Phys., 1963, vol. 34, p. 62—70.
4.66. *Berry J. P.* — Nature, 1960, vol. 185, p. 91—94.
4.67. *Manogg P.* — In: Physics of Non-Crystalline Solids. Amsterdam, 1965, p. 481—485.
4.68. *Roesler F.* — Proc. Phys. Soc., 1956, Ser. B, vol. 69, p. 981—985.
4.69. *Borchard K.* — Glastechn. Ber., 1935, Bd. 13, S. 52, 114, 243.
4.70. *Бартенев Г. М., Разумовская И. В.* — ДАН СССР, 1960, т. 133, с. 341—344.
4.71. *Orowan E., Weld* — J. Res. Suppl., March, 1955.
4.72. *Orowan E.* — Nature, 1944, vol. 154, p. 341—345.
4.73. *Berry J. P., Bueche A. M.* — In: Proc. Symp. on Adhesion a. Cohesion. Amsterdam, Elsevier Publ. Co, 1962, p. 18—35.
4.74. *Kerkhof F., Richter H.* — Glastechn. Ber., 1969, Bd. 42, S. 129—135.
4.75. *Bikerman J. J.* — Glass Industr., 1963, N 7, p. 382—388.
4.76. *Bikerman J. J.* — In: Proc. Fifth Intern. Congr. on Rheology/Ed. by Sh. Onogi, Tokyo, 1969, p. 589—594.
4.77. *Перепечко И. И.* Свойства полимеров при низких температурах. М., Химия, 1977. 308 с.

4.78. *Reich S., Eisenberg A.* — J. Chem. Phys., 1970, vol. 53, N 7, p. 2847—2850.
4.79. *Zisman W. A.* — Adv. Chem., 1964, Bd. 43, S. 1—43.
4.80. *Bartenew G. M., Akopjan L. A.* — Plaste u. Kautschuk, 1969, Bd. 16, N 9, S. 655—659.
4.81. *Mott N.* — Engineering, 1948, vol. 165, p. 16—23.
4.82. *Bateson S.* — Phys. Chem. Glass., 1960, vol. 1, p. 139—145.
4.83. *Баренблатт Г. И.* — ПМТФ, 1961, т. 4, с. 3—10.
4.84. *Erdogan F.* — In: Fracture/Ed. by H. Liebowitz. New York, Acad. Press, 1968. Vol. 2, p. 497—590.
4.85. *Гольштейн Р. В., Новиков Н. П.* — Мех. полимеров, 1971, № 6, с. 1027—1029.
4.86. *Костров Б. В., Никитин Л. В., Флитман Л. М.* — Изв. АН СССР. Физика Земли, 1970, № 7, с. 20—35.
4.87. *Салганик Р. Л.* — ДАН СССР, 1969, т. 185, № 1, с. 76—78.
4.88. *Салганик Р. Л.* — ФТТ, 1970, т. 12, с. 1336—1342.
4.89. *Salganic R. L.* — Intern. J. Fracture Mech., 1970, vol. 6, p. 1—8.
4.90. *Салганик Р. Л.* — Проблемы прочности, 1971, № 2, с. 79—85.
4.91. *Бартенев Г. М., Савин Е. С.* — Высокомол. соед., 1980, сер. А, т. 22, № 6, с. 1420—1423.

Литература к гл. 5

5.1. *Журков С. Н.* — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1967, т. 3, с. 1767—1774.
5.2. *Регель В. Р.* — ЖТФ, 1951, т. 21, № 3, с. 287—303.
5.3. *Бартенев Г. М.* — ДАН СССР, 1950, т. 71, № 1, с. 23—26.
5.4. *Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М., Наука, 1974. 560 с.
5.5. *Регель В. Р.* — ЖТФ, 1956, т. 26, № 2, с. 359—369.
5.6. *Бартенев Г. М.* — Успехи химии, 1955, т. 24, № 7, с. 815—841.
5.7. *Бартенев Г. М., Зуев Ю. С.* Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М., Химия, 1964. 387 с.
5.8. *Журков С. Н., Абасов С. А.* — Высокомол. соед., 1961, т. 3, с. 3, с. 450—460.
5.9. *Вершинина М. П. и др.* — Высокомол. соед., 1967, сер. А, т. 9, с. 1608—1614.
5.10. *Лайус Л. А., Кувшинский Е. В.* — Высокомол. соед., 1961, т. 3, № 2, с. 215—222.
5.11. *Шерматов М., Султанов У., Куксенко В. С., Слуцкер А. И.* — Высокомол. соед., 1976, сер. А, т. 18, с. 1613—1620.
5.12. *Narsullajew B. N., Bartenew G. M., Karimow S. N., Korodenko G. D.* — Plaste u. Kautschuk, 1979, Bd. 26, N 7, S. 383—387.
5.13. *Песчанская Н. Н., Степанов В. А.* — ФТТ, 1965, т. 7, № 10, с. 2962—2970.
5.14. *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров. Пер. с англ./Под ред. С. Р. Рафикова. М., Мир, 1967. 328 с.
5.15. *Регель В. Р., Муинов Т. М.* — Высокомол. соед., 1966, т. 8, с. 841—849.
5.16. *Регель В. Р., Муинов Т. М.* — ФТТ, 1966, т. 8, с. 2364—2370.
5.17. *Глаголева Ю. А., Регель В. Р.* — Высокомол. соед., 1970, сер. А, т. 12, с. 959—966.
5.18. *Амелин А. В., Поздняков О. Ф., Регель В. Р.* — Мех. полимеров, 1968, № 3, с. 467—473.
5.19. *Муинов Т. М., Мавлянов А. М.* — Высокомол. соед., 1971, сер. А, т. 13, с. 2059—2065.
5.20. *Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С.* Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М., Химия, 1980. 292 с.
5.21. *Регель В. Р.* — ЖТФ, 1956, т. 26, № 2, с. 360—369.

5.22. *Шпейземан В. В., Степанов В. А., Жога Л. В.* — В кн.: Проблемы прочности и пластичности твердых тел. Л., Наука, 1979, с. 43—55.
5.23. *Козачук А. И.* Автореф. канд. дис. Л., Политехн. ин-т им. М. И. Калинина, 1981.
5.24. *Бартенев Г. М., Ляхович И. С.* — Высокомол. соед., 1974, сер. А, т. 16, № 3, с. 538—539.
5.25. *Ляхович И. С., Мусаелян И. Н., Чирков Н. М.* — Высокомол. соед., 1968, сер. А, т. 10, № 4, с. 715—723; сер. Б, т. 10, № 3, с. 154—157.
5.26. *Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В., Ляхович И. С.* — Мех. полимеров, 1971, № 5, с. 886—892.
5.27. *Иванов Ю. М.* — Высокомол. соед., 1965, т. 7, № 7, с. 1291—1299.
5.28. *Иванов Ю. М.* — ФТТ, 1965, т. 7, № 8, с. 2529—2535.
5.29. *Журков С. Н., Регель В. Р., Санфирова Т. П.* — Высокомол. соед., 1964, т. 6, № 6, с. 1092—1099.
5.30. *Ратнер С. Б.* — ДАН СССР, 1968, т. 183, с. 1297—1300; 1976, т. 230, № 3, с. 622—625.
5.31. *Ратнер С. Б., Брохин Ю. И.* — ДАН СССР, 1969, т. 188, № 4, с. 807—810.
5.32. *Ратнер С. Б.* — Пласт. массы, 1977, № 10, с. 31—35.
5.33. *Ратнер С. Б., Ярцев В. П.* Работоспособность пластмассы под нагрузкой и пути ее прогноза и повышения. М., НИИ технико-экономич. исслед. хим. пром., 1979, вып. 3 (153), 65 с.
5.34. *Журков С. Н., Бетехин В. И., Бахтибаев А. Н.* — ФТТ, 1969, т. 11, с. 690—696.
5.35. *Бетехтин В. И., Бахтибаев А. Н.* — ФТТ, 1970, т. 12, с. 429—435.
5.36. *Бессонов М. И., Кувшинский Е. В.* — ФТТ, 1961, т. 3, № 2, с. 607—615.
5.37. *Степанов В. А.* — Мех. полимеров, 1975, № 1, с. 95—106.
5.38. *Песчанская Н. Н., Степанов В. А.* — ФТТ, 1978, т. 20, № 7, с. 2005—2011.
5.39. *Берштейн В. А., Разгуляева Л. Г., Синани А. Б., Степанов В. А.* — ФТТ, 1976, т. 18, № 10, с. 3017—3022.
5.40. *Берштейн В. А., Песчанская Н. Н., Степанов В. А.* — Мех. полимеров, 1977, № 6, с. 963—966.
5.41. *Песчанская Н. Н., Берштейн В. А., Степанов В. А.* — ФТТ, 1978, т. 20, № 11, с. 3371—3374.
5.42. *Берштейн В. А., Егоров В. М., Разгуляева Л. Г., Степанов В. А.* — Высокомол. соед., 1978, сер. А, т. 20, № 10, с. 2278—2285.
5.43. *Берштейн В. А., Петкевич М. З., Разгуляева Л. Г., Степанов В. А.* — Высокомол. соед., 1978, сер. А, т. 20, с. 2681—2687.
5.44. *Берштейн В. А., Песчанская Н. Н., Степанов В. А.* — Высокомол. соед., 1980, сер. А, т. 22, № 10, с. 2246—2252.
5.45. *Берштейн В. А., Песчанская Н. Н., Синани А. Б., Степанов В. А.* — ФТТ, 1980, т. 22, № 3, с. 767—774.
5.46. *Бартенев Г. М., Сидорова Т. Н.* — Высокомол. соед., 1980, сер. А, т. 22, № 7, с. 1510—1515.
5.47. *Пахомов П. М., Слуцкер А. И.* — Высокомол. соед., 1982, сер. А, т. 24, № 5, с. 1062—1077.
5.48. *Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М.* — Высокомол. соед., 1982, сер. А, т. 24, № 9, с. 1842—1849.
5.49. *Корсуков В. Е., Новак И. И., Пахомов П. М.* — В кн.: Структура и свойства полимерных материалов. Рига, Зинатне, 1979, с. 193—200.
5.50. *Сакурада И., Ито Т., Накамае К.* — Химия и технология полимеров, 1964, № 10, с. 19—30.
5.51. *Петров В. А., Савицкий А. В.* — Высокомол. соед., 1982, сер. Б, т. 24, № 4, с. 282—284.
5.52. *Савицкий А. В., Левин Б. Я., Фролова И. Л.* — Высокомол. соед., 1978, сер. Б, т. 20, № 5, с. 333—336.
5.53. *Савицкий А. В., Левин Б. Я., Демичев В. П.* — Высокомол. соед., 1973, сер. А, т. 15, № 6, с. 1286—1290.

5.54. *Тамуж В. П., Куксенко В. С.* Микромеханика разрушения полимерных материалов. Рига, Зинатне, 1978. 294 с.
5.55. *Бреслер С. Е., Журков С. Н., Казбеков Э. Н., Саминский Е. М., Томашевский Э. Е.* — ЖТФ, 1959, т. 29, № 3, с. 338—364.
5.56. *Журков С. Н., Савостин А. Я., Томашевский Э. Е.* — ДАН СССР, 1964, т. 159, № 2, с. 303—306.
5.57. *Бутягин П. Ю., Дубинская А. Н., Радциг В. А.* — Успехи химии, 1969, т. 38, № 4, с. 593—620.
5.58. *Вершинина М. П., Кувшинский Е. В.* — Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 1480—1492.
5.59. *Журков С. Н., Новак И. И., Веттегрень В. И.* — ДАН СССР, 1964, т. 157, № 6, с. 1431—1434.
5.60. *Велиев С. И., Веттегрень В. И., Новак И. И.* — Мех. полимеров, 1970, № 3, с. 433—440.
5.61. *Журков С. Н., Корсуков В. Е.* — ФТТ, 1973, т. 15, с. 2071—2076.
5.62. *Веттегрень В. И., Новак И. И., Чмель А.* — Высокомол. соед., 1973, сер. А, т. 15, с. 1909—1915.
5.63. *Гольдман А. Я., Гандельсман М. И., Хайкин С. Я.* — Высокомол. соед., 1982, сер. А, т. 24, № 3, с. 485—490.
5.64. *Журков С. Н., Закревский В. А., Корсуков В. Е., Куксенко В. С.* — ФТТ, 1971, т. 13, № 7, с. 2004—2010.
5.65. *Деников Е. Т.* — Успехи химии, 1978, т. 47, № 6, с. 1090—2010.
5.66. *Деюн Е. В., Манелис Г. В., Смирнов Л. П.* — Дан СССР, 1980, т. 250, № 6, с. 1412—1415.
5.67. Старение и стабилизация полимеров/Под ред. М. Б. Неймана. М., Химия, 1964. 332 с.
5.68. *Гольдман А. Я.* Прочность конструкционных пластмасс. Л., Машиностроение, 1979. 317 с.
5.69. *Гольдман А. Я., Щербак В. В., Хайкин С. Я.* — Мех. композ. материалов, 1979, № 1, с. 158—165.
5.70. *Бессонов М. И.* — ФТТ, 1969, т. 11, № 2, с. 410—414.
5.71. *Карасев В. В., Кротова Н. А., Дерягин Б. В.* — ДАН СССР, 1953, т. 88, № 5, с. 777—780.
5.72. *Кротова Н. А., Карасев В. В.* — ДАН СССР, 1953, т. 92, № 3, с. 607—610.
5.73. *Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Хрусталев Ю. А.* — Вестн. АН СССР, 1976, № 6, с. 106—108.
5.74. *Дерягин Б. В., Анисимова В. И., Клюев В. А., Кротова Н. Н.* — ДАН СССР, 1975, т. 222, № 3, с. 644—646.
5.75. *Клюев В. А.* Автореф. канд. дис. М., ИФХ АН СССР, 1982.
5.76. *Патрикеев Г. А. и др.* — В кн.: Надежность и долговечность полимерных материалов и изделий из них. Материалы конференции. М., Химия, 1969, с. 217—220.
5.77. *Поляков А. М., Кротова Н. А.* — В кн.: Исследования в области поверхностных сил. М., Наука, 1964, с. 312—315.
5.78. *Закревский В. А., Пахотин В. А.* — Высокомол. соед., 1975, сер. А, т. 17, с. 568—571; 1981, сер. А, т. 23, с. 658—663.
5.79. *Закревский В. А., Пахотин В. А.* — Мех. композ. материалов, 1981, № 1, с. 139—144.
5.80. *Багиров М. А., Рагимов Я. Г., Аббасов Т. Ф., Абасов С. А.* — ФТТ, 1973, т. 15, № 5, с. 1579—1583.
5.81. *Багиров М. А., Абасов С. А., Рагимов Я. Г., Аббасов Т. Ф.* — Высокомол. соед., 1978, сер. А, т. 20, № 5, с. 1109—1115.
5.82. *Тынный А. Н., Цыгельный И. М., Бартенев Г. М.* — Физико-хим. мех. материалов, 1976, № 3, с. 60—67.
5.83. *Багиров М. А., Малин В. П., Абасов С. А.* Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики. Баку, ЭЛМ, 1975. 167 с.
5.84. Электрические свойства полимеров/Сажин Б. И., Лобанов А. М., Романовская О. С. и др. Л., Химия, 1977. 192 с.
5.85. *Айнбиндер С. Б., Тюнина Э. Л., Цируле К. И.* Свойства полимеров в различных напряженных состояниях. М., Химия, 1981. 232 с.

5.86. *Регель В. Р., Бережкова Г. В.* — В кн.: Некоторые проблемы прочности твердого тела. Л., Изд-во АН СССР, 1959, с. 375—384.
5.87. *Шерматов М., Куксенко В. С., Слуцкер А. И.* — Мех. полимеров, 1976, № 2, с. 369—372.
5.88. *Куров И. Е., Степанов В. А.* — ФТТ, 1962, т. 4, № 1, с. 191—201.
5.89. *Степанов В. А., Куров И. Е., Шпейземан В. В.* — ФТТ, 1964, т. 6, № 9, с. 2610—2617.
5.90. *Журков С. Н.* — ФТТ, 1962, т. 4, № 11, с. 3353—3354.
5.91. *Перов Б. В., Осикина Е. С., Гудимов М. М.* — Мех. полимеров, 1969, № 2, с. 274—281.
5.92. *Перов Б. В., Гудимов М. М.* Ориентированное органическое стекло. М., ВИАМ, 1961. 130 с.
5.93. *Гудимов М. М., Перов Б. В., Осикина Е. С.* — ДАН СССР, 1969, т. 185, № 2.

Литература к гл. 6

6.1. *Берри Дж. П.* — В кн.: Разрушение/Под ред. Г. Либовица. Пер. с англ. Под ред. Ю. Н. Работнова. М., Мир, 1976. Т. 7, ч. 2, с. 5—65.
6.2. *Smekal A.* — J. Soc. Glass Technol., 1936, vol. 20, p. 432—440.
6.3. *Александров А. П.* — Вестн. АН СССР, 1944, № 7/8, с. 51—57.
6.4. *Cox S.* — J. Soc. Glass Technol., 1948, vol. 32, p. 127—135.
6.5. *Poncelet E.* — Glass Industr., 1957, vol. 38, p. 11—15.
6.6. *Gibbs P., Culter J.* — J. Amer. Ceram. Soc., 1951, vol. 34, p. 200—207.
6.7. *Stuart D., Anderson O.* — J. Amer. Ceram. Soc., 1953, vol. 36, p. 416—422.
6.8. *Bueche F.* — J. Appl. Phys., 1955, vol. 26, p. 1133—1138; 1957, vol. 28, p. 784—790; 1958, vol. 29, p. 1231—1235.
6.9. *Bueche F.* — J. Polymer Sci., 1957, vol. 24, p. 189—195.
6.10. *Kuhn W., Kuhn H.* — Helv. chim. acta, 1946, vol. 29, p. 1095—1099.
6.11. *Патрикеев Г. А.* — ДАН СССР, 1962, т. 146, с. 402—405.
6.12. *Бартенев Г. М., Разумовская И. В., Ребиндер П. А.* — Коллоид. ж., 1958, т. 20, с. 655—660.
6.13. *Разумовская И. В., Зайцев М. Г.* — Физико-хим. мех. материалов, 1978, т. 14, № 2, с. 15—19.
6.14. *Бартенев Г. М.* — Мех. полимеров, 1966, № 5, с. 700—721.
6.15. *Tobolsky A., Eyring H.* — J. Chem. Phys., 1943, vol. 11, p. 125—133.
6.16. *Krausz A. S., Eyring H.* Deformation Kinetics. New York Wiley-Intersci. Publ., 1975. 398 p.
6.17. *Krausz A. S.* — J. Appl. Phys., 1978, vol. 49, N 7, p. 3774—3778.
6.18. *Bellamy L. Y.* Intra-Red Spectra of Complex Molecules. London — New York, Wiley, 1954. 433 p.
6.19. *Лянг С., Кримм С., Сатерленд Дж.* — В кн.: Физика полимеров. Пер. с англ./Под ред. М. В. Волькенштейна. М., Издатинлит, 1960, с. 225—375.
6.20. *Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. Пер. с нем. М., Химия, 1976. 260 с.
6.21. *Карташов Э. М., Бартенев Г. М.* — Физико-хим. мех. материалов, 1980, т. 16, № 5, с. 3—8.
6.22. *Карташов Э. М., Бартенев Г. М.* — Высокомол. соед., 1981, сер. А, т. 23, № 4, с. 904—912.
6.23. *Карташов Э. М., Бартенев Г. М.* — ФТТ, 1981, т. 23, № 11, с. 3501—3504.
6.24. *Bartenev G M., Kartasov E. M.* — Acta Polymerica, 1981, Bd. 32, N 3, S. 123—130.
6.25. *Bartenew G. M., Kartaschov E. M.* — Plaste u. Kautschuk, 1981, Bd. 28, N 5, S. 241—245.
6.26. *Бартенев Г. М., Разумовская И. В.* — Мех. полимеров, 1972, № 1, с. 157—161.
6.27. *Фролов Д. И.* Автореф. канд. дис. Л., ФТИ АН СССР им. А. Ф. Иоффе, 1980.

6.28. *Журков С. Н., Куксенко В. С., Фролов Д. И.* — ФТТ, 1974, т. 16, № 8, с. 2201—2205.
6.29. *Куксенко В. С., Орлов Л. Г., Фролов Д. И.* — Мех. композ. материалов, 1979, № 2, с. 195—201.
6.30. *Берштейн В. А., Погодина Т. Е., Егорова Л. М., Никитин В. В.* — Высокомол. соед., 1978, сер. А, т. 20, № 3, с. 579—584.
6.31. *Разумовская И. В., Бартенев Г. М.* — Пласт. массы, 1977, № 10, с. 40—42.
6.32. *Бартенев Г. М., Тулинов Б. М.* — Физико-хим. мех. материалов, 1977, т. 13, № 2, с. 28—35.
6.33. *Поздняков О. Ф., Регель В. Р.* — ФТТ, 1968, т. 10, № 2, с. 3665—3669.
6.34. *Bartenev G. M.* — Wiss. Ztschr. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math.-Nat. R., 1979, Bd. 28, N 2/3, S. 437—448.
6.35. *Бартенев Г. М., Щербакова И. М., Тулинов Б. М.* — Физика и химия стекла, 1976, т. 2, № 3, с. 267—272.
6.36. *Manogg P.* — In: Physics of Non-Crystalline Solids. Amsterdam, 1965, p. 481—489.
6.37. *Robert D., Wells A.* — Engineering, 1954, vol. 171, p. 820—825.
6.38. *Döll W.* — J. Mater. Sci, 1975, vol. 10, p. 935—942; Intern. J. Fracture Mech., 1976, vol. 12, N 4, p. 595—605.
6.39. *Bueche A. M., White A. V.* — J. Appl. Phys., 1956, vol. 27, N 9, p. 980—983.
6.40. *Воловец Л. Д., Златин Н. А., Пугачев Г. С.* — В кн.: Проблемы прочности и пластичности твердых тел. Л., Наука, 1979, с. 35—42.
6.41. *Berry J. P., Bueche A. M.* — In: Proc. Symp. on Adhesion a. Cohesion. Amsterdam, Elsevier Publ. Co, 1962, p. 18—35.
6.42. *Kerkhof F., Richter H.* — Glastechn., Ber., 1969, Bd. 42, S. 129—135.
6.43. *Bailey J.* — Glass Industry, 1939, vol. 20, N 1, p. 21—25; N 2, p. 59—65; N 3, p. 95—99; N 4, p. 143—147.
6.44. *Haward R. N.* — Trans. Farad. Soc., 1942, vol. 38, p. 394—399.
6.45. *Журков С. Н., Томашевский Э. Е.* — В кн.: Некоторые проблемы прочности твердого тела. Л., Изд-во АН СССР, 1959, с. 68—75.
6.46. *Schwarzl F., Staverman A. J.* — In: *Stuart H. A.* Die Physik der Hochpolymeren. Berlin, Springler-Verlag, 1956. Bd. 4, S. 165—214.
6.47. *Гуль В. Е.* Структура и прочность полимеров. 3-е изд. М. Химия, 1978. 327 с.
6.48. *Гуль В. Е.* — ДАН СССР, 1952, т. 85, № 1, с. 145—148.
6.49. *Гуль В. Е.* — Мех. полимеров, 1968, № 3, с. 474—482; 1972, № 3, с. 481—489; 1975, № 2, с. 195—200.
6.50. *Гуль В. Е., Коврига В. В., Каменский А. Н.* — ДАН СССР, 1960, т. 133, № 6, с. 1364—1367.

Литература к гл. 7

7.1. *Бартенев Г. М.* Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., Химия, 1979. 288 с.
7.2. *Bartenew G. M* — Plaste u. Kautschuk, 1981, Bd. 28, N 10, S. 549—553.
7.3. *Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В.* Физика и механика полимеров. М., Высшая школа, 1983. 391 с.
7.4. *Тобольский А.* Свойства и структура полимеров. Пер. с англ./Под ред. Г. Л. Слонимского и Г. М. Бартенева. М., Химия, 1964. 322 с.
7.5. Transitions and Relaxations in Polymers/Ed. by R. H. Boyer, J. Polymer Sci., 1966, pt C, N 14, 280 p.
7.6. *Boyer R. F.* — Rubb. Chem. Technol., 1963, vol. 36, p. 1303—1312.
7.7. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. Пер. с англ./Под ред. В. Е. Гуля. М., Издатинлит, 1963. 535 с.
7.8. *Ferry J. D.* Viscoelastic Properties of Polymers. 2nd Ed. New York, J. Wiley, 1970. 671 p.

7.9. Релаксационные явления в полимерах/Под ред. Г. М. Бартенева и Ю. В. Зеленева. Л., Химия, 1972. 373 с.
7.10. *Андрианова Г. П.* Физико-химия полиолефинов (структура и свойства). М., Химия, 1974. 285 с.
7.11. *Bartenev G. M., Zelenev Yu. V.* Physik der Polymers. Leipzig. VEB Deutscherverlag für Grundstoffindustrie, 1979. 373 S.
7.12. *Bartenev G. M., Aliguliev R. M.* — Acta Polymerica, 1982, Bd. 33, N 5, S. 305—313.
7.13. *Bartenev G. M., Ljalina N. M., Revjakin B. I.* — Acta Polymerica, 1982, Bd. 33, N 7, S. 413—420.
7.14. *Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Ревякин Б. И.* — Высокомол. соед., 1981, сер. А, т. 23, № 8, с. 1835—1840; 1982, сер. Б, т. 24, № 8, с. 567—571.
7.15. *Бартенев Г. М., Ботуров К., Ревякин Б. И., Лялина Н. М.* — Высокомол. соед., 1983, сер. А, т. 25, № 2, с. 309—315.
7.16. *Сидорович А. В., Кувшинский Е. В.* — Высокомол. соед., 1961, т. 3, № 11, с. 1698—1705.
7.17. *Шишкин Н. И., Милагин М. Ф.* — ФТТ, 1962, т. 4, № 10, с. 2681—2688; 1963, т. 5, № 12, с. 3453—3461.
7.18. *Габарева А. Д., Милагин М. Ф., Шишкин Н. И.* — Мех. полимеров, 1967, № 6, с. 1105—1109.
7.19. *Надежин Ю. С., Сидорович А. В., Ашеров Б. А.* — Высокомол. соед., 1976, сер. А, т. 18, № 12, с. 2626—2630.
7.20. *Лайус Л. А., Кувшинский Е. В.* — ФТТ, 1963, т. 5, № 11, с. 3113—3119.
7.21. *Надежин Ю. С., Сидорович А. В.* — Высокомол. соед., 1982, сер. А, т. 24, № 12, с. 2568—2572.
7.22. *Johnson F. A., Radon J. C.* — Eng. Fracture Mech., 1972, vol. 4, p. 555—576.
7.23. *Бартенев Г. М., Нарзуллаев Б. Н., Мирзоева В. А., Мирзоев С. Ю.* — Высокомол. соед., 1972, сер. А, т. 14, № 9, с. 2022—2027.
7.24. *Эрфан П. Г., Бартенев Г. М., Нарзуллаев Б. Н., Тулинов Б. М.* — Высокомол. соед., 1977, сер. А, т . 19, № 7, с. 1528—1533.
7.25. *Зайцев М. Г., Разумовская И. В.* — Высокомол. соед., 1981, сер. А, т. 23, № 7, с. 1618—1625.
7.26. *Берштейн В. А., Емельянов Ю. А., Степанов В. А.* — Мех. композ. материалов, 1981, № 1, с. 9—15.
7.27. *Бартенев Г. М.* — Высокомол. соед., 1969, сер. А, т. 11, № 10, с. 2341—2346.
7.28. *Бартенев Г. М., Лукьянов И. А.* — ЖФХ, 1955, т. 29, с. 1486—1493.
7.29. *Döll W.* — Koll. Ztschr. u. Ztschr. Polymere, 1972, Bd. 250, S. 1066—1073.
7.30. *Döll W.* — Eng. Fracture Mech., 1973, vol. 5, p. 259—268.
7.31. *Döll W.* — Coll. a. Polymer Sci., 1974, vol. 252, p. 880—885, 1978; vol. 256, p. 904—913.
7.32. *Williams J. G.* — Intern. J. Fracture Mech., 1972, vol. 8, p. 393—401.
7.33. *Preuss H. W.* — Plaste u. Kautschuk, 1963, Bd. 10, № 3, S. 161—162; N 6, S. 330—335.
7.34. *Тулинов Б. М., Сурков В. В.* — Физико-хим. мех. материалов, 1978, № 2, с. 50—51.
7.35. *Williams J. G., Marshall G. P.* — Polymer, 1974, vol. 15, N 4, p. 251—252.
7.36. *Fuller K. N., Fox P. G., Field J. E.* — Proc. Roy. Soc., 1975, Ser. A, vol. 341, N 1627, p. 537—557.
7.37. *Корабельников Ю. Г., Фрейдин А. С.* — Мех. полимеров, 1971, № 5, с. 904—909; № 4, с. 663—667.
7.38. *Милагин М. Ф., Шишкин Н. И.* — Мех. полимеров, 1976, № 1, с. 8—14.
7.39. *Weidmann G. W., Döll W.* — Colloid a. Polymer Sci., 1976, vol. 254, p. 205—214; in: Non-Crystalline Solids/Ed. by G. H. Frischat. 1977, p. 606—611.
7.40. *Döll W.* — Colloid a. Polymer Sci., 1978, vol 256, p. 904—913.

7.41. *Goodier J. N., Field F. A.* — In: Fracture of Solids. New York, Gordon a. Breach, 1963, p. 103—118.
7.42. *Haward R. N., Mann J.* — Proc. Roy. Soc., 1964, Ser. A, vol. 282, p. 120—128.
7.43. *Kambour R. P.* — J. Polymer Sci., 1966, pt A-2, vol. 4, p. 17—25, 349—455; 1965, pt A-2, vol. 3, p. 1713—1724.
7.44. *Beardmore P., Hull D.* — Met. Sci. J., 1968, vol. 2, p. 1—5.
7.45. *Бартенев Г. М., Разумовская И. В.* — ФТТ, 1964, т. 6, № 3, с. 657—661.
7.46. *Тхакахов Р. Б.* Автореф. канд. дис. М., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1981.
7.47. *Бартенев Г. М., Галил-Оглы Ф. А.* — ДАН СССР, 1955, т. 100, с. 477—480; в кн.: Старение и утомление каучуков и резин. М., Химия, 1955, с. 119—128.
7.48. *Регель В. Р., Лексовский А. М.* — ФТТ, 1962, т. 4, с. 949—955.
7.49. *Лексовский А. М., Регель В. Р.* — Высокомол. соед., 1965, т. 7, с. 1045—1050.
7.50. *Кириенко О. Ф., Лексовский А. М., Регель В. Р.* — Мех. полимеров, 1966, № 1, с. 52—59.
7.51. *Регель В. Р., Лексовский А. М.* — Мех. полимеров, 1969, № 1, с. 70—76; 1970, № 2, с. 253—265.
7.52. *Бартенев Г. М., Паншин Б. И., Разумовская И. В., Финогенов Г. Н.* — Изв. АН СССР, ОТН. Механика и машиностроение, 1960, № 6, с. 176—179.
7.53. *Бартенев Г. М., Паншин Б. И., Разумовская И. В., Буянов Г. И.* — Мех. полимеров, 1968, № 1, с. 102—108.
7.54. *Разумовская И. В., Корабельников Ю. Г., Бартенев Г. М.* — Мех. полимеров, 1969, № 4, с. 629—635.
7.55. *Зуев Ю. С., Бартенев Г. М., Киршенштейн Н. И.* — Высокомол. соед., 1964, т. 6, с. 1629—1636; Каучук и резина, 1964, № 9, с. 14—16.
7.56. *Ратнер С. Б., Коробов В. И.* — ДАН СССР, 1965, т. 161, № 4, с. 824—826.
7.57. *Ратнер С. Б., Коробов В. И.* — Мех. полимеров, 1965, № 3, с. 93—100.
7.58. *Ратнер С. Б., Буало С. Т.* — Мех. полимеров, 1969, № 3, с. 465—469.
7.59. *Ратнер С. Б., Агамалян С. Г.* Усталостное разрушение пластмасс. М., НИИ технико-эконом. исслед. хим. пром., 1974. Вып. 6, с. 3—41.
7.60. *Регель В. Р., Лексовский А. М., Болибеков У.* — Мех. полимеров, 1972, № 2, с. 247—251.
7.61. *Панферов К. В., Корабельников Ю. Г.* — Высокомол. соед., 1965, т. 7, № 10, с. 1731—1736.
7.62. *Akihiro M.. Masohira T.. Takeshi K.* — In: Proc. 16th Jap. Congr. Mater. Res., Kyoto, 1973, p. 207—210.
7.63. *Jacoby G.* — Electron Miccofractography, ASTM STM, 1966, vol. 453, p. 147—152.
7.64. *Filtner C. E.* — J. Appl. Phys., 1967, vol. 38, N 3, p. 576—580.
7.65. *Бартенев Г. М., Паншин Б. И., Финогенов Г. Н.* — Пласт. массы, 1960, № 11, с. 47—52.
7.66. *Бартенев Г. М., Разумовская И. В., Карташов Э. М.* Физико-хим. мех. материалов, 1968, т. 4, № 2, с. 178—188.
7.67. *Bartenev G. M., Rasumovskaya I. V.* — In: Advances in Materials Research. New York, J. Wiley, 1971. Vol. 5, p. 377—441.
7.68. *Алешин В. И., Савицкий И. А.. Лебедева М. Ф., Аэро Э. Л.* — Изв. АН СССР. Мех. тверд. тела, 1978, № 3, с. 186—190.
7.69. *Лебедева М. Ф., Алешин В. И., Аэро Э. Л., Кувшинский Е. В.* — ФТТ, 1978, т. 20, № 11, с. 3434—3436.
7.70. *Алешин В. И., Аэро Э. Л., Лебедева М. Ф., Кувшинский Е. В.* — Мех. композ. материалов, 1979, № 1, с. 15—20.
7.71. *Лебедева М. Ф., Попова Л. А., Алешин В. И., Кувшинский Е. В.* — Проблемы прочности, 1981, № 5, с. 47—52.

7.72. *Лексовский А. М., Гаффаров Б.* — Мех. полимеров, 1976, № 5, с. 912—915.
7.73. *Лексовский А. М., Гаффаров Б., Веттегрень В. И.* — Мех. полимеров, 1977, № 5, с. 786—790.
7.74. *Степанов В. А., Никонов Ю. А., Беляева Л. А., Власов А. С.* — Мех. полимеров, 1976, № 2, с. 279—283.
7.75. *Кузьминский А. С., Лежнев Н. Н., Зуев Ю. С.* Окисление каучуков и резин. М., Химия, 1957. 319 с.
7.76. *Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирпичев В. П.* Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М., Химия, 1976. 368 с.
7.77. *Слонимский Г. Л., Резцова Е. В.* — ЖФХ, 1959, т. 33, с. 480—486.
7.78. *Каргин В. А., Соголова Т. И., Слонимский Г. Л., Резцова Е. В.* — ЖФХ, 1956, т. 30, с. 1903—1910.
7.79. *Бутягин П. Ю.* — ДАН СССР, 1961, т. 140, с. 145—148.
7.80. *Гуль В. Е., Федюкин Д. Л., Догадкин Б. А.* — Коллоид. ж., 1953, т. 15, № 1, с. 11—19.
7.81. *Догадкин Б. А., Федюкин Д. Л., Гуль В. Е.* — Коллоид. ж., 1957, т. 19, № 3, с. 287—292.
7.82. *Гуль В. Е., Щукин В. М.* — ДАН СССР, 1970, т. 193, № 5, с. 1025—1027.
7.83. *Lake C. J., Thomas A. G.* — Proc. Roy. Soc., 1967, Ser. A, vol. 300, p. 108—119.
7.84. *Lake C. J., Lindley P. B.* — J. Appl. Polymer Sci., 1965, vol. 9, p. 1233—1251; Rubb. J., 1964, vol. 146, N 10/11, p. 1—15.
7.85. *Lindley P. B.* — Rubb. Chem. Technol., 1974, vol. 47, N 5, p. 1253—1264.
7.86. *Rivlin R. S., Thomas A. G.* — J. Polymer Sci., 1953, vol. 10, p. 291—318.
7.87. *Thomas A. G.* — J. Polymer Sci., 1955, vol. 18, p. 177—188; 1958, vol. 31, p. 467—480.
7.88. *Джент А. Н.* — В кн.: Разрушение/Под ред. Г. Либовица. Пер. с англ. Под ред. Ю. Н. Работнова. Мир. 1976. Т. 7, ч. 2, с. 66—103.
7.89. *Эйрих Ф. Р., Смит Т. Л.* — Там же, с. 66—390.
7.90. *Harwood J. A. C., Mullins L., Payne A. R.* — J. Appl. Polymer Sci., 1965, vol. 9, p. 3011—3016.
7.91. *Harwood J. A. C., Payne A. R.* — J. Appl. Polymer Sci., 1968, vol. 12, p. 889—901.
7.92. *Harwood J. A. C., Payne A. R., Whittaker R. E.* — J. Appl. Polymer Sci., 1970, vol. 14, p. 2183—2200.
7.93. *Thomas A. G.* — In: Deformation and Fracture of High Polymers/Ed. by H. Kausch e. a. New York, Plenum Press, 1974, p. 467—470.
7.94. *Lindley P. B., Teo S. C.* — Plastics a. Rubb.: Mater. a. Appl., 1979, N 2, p. 29—37.
7.95. *Smith T. L.* — In: Rheology/Ed. by F. R. Eirich. New York, Acad. Press, 1969. Vol. 5, p. 127.
7.96. *Bueche A. M., Berry J. P.* Fracture. New York, Wiley a. Sons. Inc., 1959. 265 p.
7.97. *Knauss W. G.* — Experim. Mech., 1968, vol. 8, p. 177—181.
7.98. *Бартенев Г. М., Белостоцкая Г. И.* — ЖТФ, 1954, т. 24, № 10, с. 1773—1785.
7.99. *Бартенев Г. М.* — ДАН СССР, 1952, т. 94, № 3, с. 487—490.
7.100. *Гуль В. Е., Чернин И. М.* — ДАН СССР, 1958, т. 123, с. 713—716.
7.101. *Гуль В. Е., Чернин И. М.* — Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 1613—1620.
7.102. *Bueche F.* — Rubb. Chem. Technol., 1959, vol. 32, p. 1269—1278.
7.103. *Halpin J. P.* — Rubb. Chem. Technol., 1965, vol. 38, p. 1007—1015.
7.104. *Halpin J. C.* — J. Appl. Phys., 1964, vol. 35, p. 3133—3142.
7.105. *Бартенев Г. М.* — ДАН СССР, 1952, т. 82, № 1, с. 49—52.
7.106. *Бартенев Г. М., Буров С. В.* — ЖТФ, 1956, т. 26, № 11, с. 2558—2562.

7.107. *Бартенев Г. М., Синичкина Ю. А., Алексеев В. В.* — Высокомол. соед., 1977, сер. А, т. 19, № 9, с. 2126—2131.
7.108. *Бартенев Г. М., Брюханова Л. С.* — ЖТФ, 1958, т. 28, с. 287—295.
7.109. *Vinogradov G. V., Malkin A. Ja., Volosevitch V. V.* — Appl. Polymer Symp., 1975, N 27, p. 45—59.
7.110. *Vinogradov G. V.* — Pure a. Appl. Chem., 1975, vol. 42, № 4, p. 527—549.
7.111. *Vinogradov G. V.* — Rheol. Acta, 1975, vol. 14, p. 942—954.
7.112. *Бартенев Г. М.* — В кн.: Труды международной конференции по каучуку и резине. М., Химия, 1971, с. 13—23.
7.113. *Bartenew G. M.* — Plaste u. Kautschuk, 1970, Bd. 17, N 4, S. 235—240.
7.114. *Зуев Ю. С.* Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М., Химия, 1972. 288 с.
7.115. *Журков С. Н., Санфирова Т. П., Томашевский Э. Е.* — Высокомол. соед., 1962, т. 4, № 2, с. 196—201.
7.116. *Патрикеев Г. А.* — ДАН СССР, 1968, т. 183, № 3, с. 636—639.
7.117. *Патрикеев Г. А.* — Мех. полимеров, 1971, № 2, с. 221—231.
7.118. *Патрикеев Г. А., Мельников А. И.* — Каучук и резина, 1940, № 12, с. 12—15.
7.119. *Бартенев Г. М., Синичкина Ю. А.* — Высокомол. соед., 1978, сер. Б, т. 20, № 8, с. 625—629.
7.120. *Бартенев Г. М., Синичкина Ю. А.* — Высокомол. соед., 1981, сер. А, т. 23, № 6, с. 1404—1409.
7.121. *Bartenew G. M., Sinitschkina Yu. A.* — Plaste u. Kautschuk, 1978, Bd. 25, N 12, S. 677—681.
7.122. *Bartenew G. M., Sinitschkina Yu. A.* — Plaste u. Kautschuk, 1981, Bd. 28, № 6, S. 303—306; N 11, S. 623—625.
7.123. *Синичкина Ю. А., Бартенев Г. М.* — Каучук и резина, 1983, № 1, с. 10—13.
7.124. *Бартенев Г. М., Сидорова Т. Н.* — Высокомол. соед., 1981, сер. Б, т. 23, № 10, с. 769—773.
7.125. *Bartenew G. M., Sinitschkina Yu. A.* — Plaste u. Kautschuk, 1980, Bd. 27, N 7, S. 379—383.
7.126. *Бартенев Г. М., Синичкина Ю. А.* — В кн.: Новое в реологии полимеров. Материалы XI Всесоюз. симпоз. по реологии. Суздаль. М., ИНХС АН СССР, 1981, с. 271—277.
7.127. *Bartenew G. M., Ljalina N. M.* — Plaste u. Kautschuk, 1977, Bd. 24, S. 741—744.
7.128. *Bartenew G. M.* — Plaste u. Kautschuk, 1970, Bd. 17, S. 725—732.
7.129. *Саидов Д., Султанов А.* — ДАН ТаджССР, 1981, т. 24, № 10, с. 603—605.
7.130. *Зубов П. И., Сухарева Л. А.* Структура и свойства полимерных покрытий. М., Химия, 1982. 266 с.
7.131. *Санжаровский А. Т.* Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий. М., Химия, 1978. 184 с.
7.132. *Карташов Э. М.* Докт. дис. Л., ИВС АН СССР, 1982.

Литература к гл. 8

8.1. *Weibull W. A.* Statistical theory of the Strength of Materials. Stockholm, Techn. Univ., 1939. 210 p.
8.2. *Афанасьев Н. Н.* — ЖТФ, 1940, т. 10, с. 1553—1560.
8.3. *Конторова Т. А., Френкель Я. И.* — ЖТФ, 1941, т. 11, с. 173—185.
8.4. *Конторова Т. А.* — ЖТФ, 1940, т. 10, № 11, с. 880—890.
8.5. *Волков С. Д.* Статистическая теория прочности. М., Машгиз, 1960. 176 с.
8.6. *Волков С. Д.* — Мех. полимеров, 1969, № 1, с. 63—69.
8.7. *Волков С. Д.* — В кн.: Некоторые проблемы прочности твердого тела. Л., Изд-во АН СССР, 1959, с. 325—333.
8.8. *Конторова Т. А.* — ФТТ, 1975, т. 17, № 7, с. 2172—2176.

8.9. *Freudenthal A. M.* — In: Fracture/Ed. by H. Liebowitz. New York, Acad. Press, 1968. Vol. 2, p. 591—619.
8.10. *Писаренко Г. С., Трощенко В. Т.* Статистическая теория прочности. Киев, Изд-во АН УССР, 1961. 290 с. (на укр. яз.).
8.11. *Аргон А.* — В кн.: Разрушение и усталость/Под ред. Л. Браутмана. Пер. с англ. Под ред. Г. П. Черепанова. М., Мир, 1978. Т. 5, с. 166—205.
8.12. *Бартенев Г. М., Сидоров А. Б.* — Мех. полимеров, 1966, № 1, с. 74—81.
8.13. *Bartenew G. M., Sidorow A. B.* — Silikattechnik, 1965, Bd. 16, N 11, S. 347—349.
8.14. *Adams M., Sines G.* — J. Amer. Ceram. Soc., 1978, vol. 61, N 3—4, p. 126—131.
8.15. *Тихомиров П. В., Юшанов С. П.* — Мех. полимеров, 1978, № 3, с. 462—469.
8.16. *Тихомиров П. В., Юшанов С. П.* — Мех. полимеров, 1978, № 4, с. 637—644.
8.17. *Krausz A. S.* — Intern. J. Fracture Mech., 1970, vol. 15, N 4, p. 337—343.
8.18. *Тулинова В. В., Тулинов Б. М., Бартенев Г. М., Щербакова И. М.* — Физика и химия стекла, 1979, т. 5, № 4, с. 421—424.
8.19. *Бартенев Г. М., Абрамян Э. А., Перова А. А., Тулинова В. В.* — Физика и химия стекла, 1981, т. 7, № 2, с. 176—180.
8.20. *Бартенев Г. М., Щербакова И. М., Тулинов Б. М.* — Физика и химия стекла, 1979, т. 5, № 1, с. 122—123.
8.21. *Бартенев Г. М., Измайлова Л. К.* — ДАН СССР, 1962, т. 146, № 5, с. 1136—1138.
8.22. *Powell H., Preston F.* — J. Amer. Ceram. Soc., 1945, vol. 28, p. 145—152.
8.23. *Proctor B. A.* — Appl. Mater. Res., 1964, vol. 3, p. 28—35.
8.24. *Чечулин Б. Б.* — ЖФТ, 1954, т. 24, с. 292—300.
8.25. *Чечулин Б. Б.* Масштабный фактор и статистическая природа прочности металлов. М., Металлургиздат, 1963. 120 с.
8.26. *Конторова Т. А.* — ЖТФ, 1943, т. 13, с. 296—302.
8.27. *Конторова Т. А.* — ЖТФ, 1945, т. 15, с. 436—440.
8.28. *Конторова Т. А.* — ЖТФ, 1946, т. 16, с. 1461—1469.
8.29. *Конторова Т. А., Тимошенко О. А.* — ЖТФ, 1949, т. 19, с. 355—360.
8.30. *Андерсон О. Л.* — В кн.: Атомный механизм разрушения. М., Металлургиздат, 1963, с. 331—353.
8.31. *Бартенев Г. М.* — ДАН СССР, 1952, т. 82, № 1, с. 49—52.
8.32. *Бартенев Г. М., Цепков Л. П.* — ДАН СССР, 1958, т. 121, № 2, с. 260—263.
8.33. *Бартенев Г. М., Бовкуненко А. Н.* — ЖТФ, 1956, т. 26, с. 2508—2515.
8.34. *Зилова Т. К., Петрухина Н. И., Фридман Я. Б.* — В кн.: Некоторые проблемы прочности твердого тела. Л., Изд-во АН СССР, 1959, с. 297—311.
8.35. *Дроздовский Б. А., Фридман Я. Б.* Влияние трещин на механические свойства конструкционных сталей. М., Металлургиздат, 1960. 260 с.
8.36. Дискуссия о влиянии размеров образцов на их механические свойства. Зав. лаб., 1960, т. 26, № 2, с. 319—331; № 6, с. 1104—1140.
8.37. *Плеханова Н. Г., Ратнер С. И.* — ЖТФ, 1954, т. 24, с. 445—450.
8.38. *Бартенев Г. М., Сидоров А. Б.* — Стекло и керамика, 1965, № 9, с. 17—20.
8.39. *Витман Ф. Ф., Пугачев Г. С., Пух В. П., Шенберг Н. Н.* — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1966, т 2, с. 194—202.
8.40. *Кукин Г. Н., Соловьев А. Н.* Текстильное материаловедение. М., Изд-во науч.-техн. литературы РСФСР, 1961. Ч. 1. 376 с.
8.41. *Берестнев В. А., Готовская Т. В., Каргин В. А.* — Высокомол. соед., 1960, т. 2, № 6, с. 916—921.
8.42. *Куксенко В. С., Слуцкер А. И., Фролов Д. И.* — Проблемы прочности, 1975, № 11, с. 81—84.
8.43. *Веттегрень В. И., Куксенко В. С., Фролов Д. И., Чмель А. Е.* — Мех. композ. материалов, 1979, № 5, с. 771—776.

8.44. *Ястребинский А. А.* Докт. дис. Ташкент, НИИ химии и технологии целлюлозы, 1982.
8.45. *Paterlin A.* — Intern. J. Fracture, 1975, vol. 11, N 5, p. 761—780; Polymer Eng. a. Sci., 1978, vol. 18, N 14, p. 1062—1067.
8.46. *Peterlin A.* — J. Macromol. Sci., 1973, pt B, vol. 7, N 4, p. 705—710.
8.47. *Бартенев Г. М., Косарева Л. П., Бартенева А. Г.* — Высокомол. соед., 1983, сер. Б, т. 25, № 6, с. 441—445.
8.48. *Bartenev G. M., Kobljakov A. I., Kosareva L. P., Barteneva A. G.* — Acta Polymerica, 1983, Bd. 34, N 10, S. 640—646.
8.49. *Пакшвер А. Б.* — В кн.: Энциклопедия полимеров. М., СЭ, 1972. Т. 1, с. 504—509.
8.50. *Нарзуллаев Б. Н., Каримов С. Н., Цой Б., Шерматов Д.* — Мех. полимеров, 1978, № 6, с. 1060—1064.
8.51. *Бартенев Г. М., Каримов С. Н., Нарзуллаев Б. Н., Цой Б., Шерматов Д.* — Высокомол. соед., 1982, сер. А, т. 24, № 9, с. 1981—1985.
8.52. *Bartenev G. M., Karimov S. N., Sermatov D.* — Acta Polymerica, 1983, Bd 34, N 1, S. 44—47.
8.53. *Златин Н. А., Пугачев Г. С., Воловец Л. Д., Леонтьев С. А.* — ЖТФ, 1981, т. 51, № 5, с. 1507—1514.
8.54. *Петров В. А., Савицкий А. В.* — ДАН СССР, 1975, т. 224, № 4, с. 806—809.
8.55. *Савицкий А. В., Левин Б. Я., Петров В. А.* — Проблемы прочности, 1977, № 6, с. 6—12.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

ГЕОРГИЙ МИХАЙЛОВИЧ БАРТЕНЕВ

ПРОЧНОСТЬ И МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Редактор Л. И. Галицкая
Художник Ю. П. Трапаков
Художественный редактор Н. В. Носов
Технический редактор В. М. Скитина
Корректор М. В. Черниховская

ИБ № 1230

Сдано в наб. 25.01.84. Подп. в печ. 23.04.84. Т-09028. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага. тип. № 1. Гарн. литературная. Печать высокая. Усл. печ. л.17,5. Усл. кр.-отт. 34,0. Уч.-изд. л. 18,94. Тираж 5000 экз. Заказ № 1926.
Цена 3 р. 20 к. Изд. № 2152.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». 107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1